cu frecvenţa Larmor $\nu_L = \frac{eH}{4\pi m_e c}$ (vezi (2.70)), ele au frecvenţa iniţială ν_0. Prin urmare, pentru o oscilaţie circulară al cărei sens de rotaţie coincide cu sensul precesiei se obţine (faţă de un sistem de coordonate fix) frecvenţa $\nu_0 + \nu_L$, iar pentru o oscilaţie cu un sens de rotaţie opus se obţine frecvenţa $\nu_0 - \nu_L$. Ca rezultat se obţin două frecvenţe de oscilaţie deplasate faţă de frecvenţa iniţială ν_0 cu

$$\pm \nu_L = \pm \frac{eH}{4\pi m_e c} \qquad (14.23)$$

Oscilatorilor circulari din planul xy şi avînd frecvenţele $\nu_0 \pm \nu_L$ le corespund din punct de vedere cuantic tranziţiile cu $\Delta m = \pm 1$: componentele σ ale tripletului Zeeman, polarizate circular.

Energiile cuantelor emise sau absorbite se obţin prin înmulţirea frecvenţelor respective ν_0 şi $\nu_0 \pm \nu_L$ prin constanta h. Ţinînd seama că $\frac{eh}{4\pi m_e c} = \mu_B$ (vezi (2.46)), găsim pentru aceste nivele:

$$\begin{array}{ll} \text{vibraţie liniară după axa } z & E_0 = h\nu_0, \\ \text{vibraţii circulare în planul } xy & \left\{ \begin{array}{l} E_0 + \Delta E = h\nu_0 + \frac{ehH}{4\pi m_e c} = h\nu_0 + \mu_B H, \\ E_0 - \Delta E = h\nu_0 - \frac{ehH}{4\pi m_e c} = h\nu_0 - \mu_B H. \end{array} \right. \end{array} \qquad (14.24)$$

Se obţine astfel exact acelaşi tablou de despicare ca în baza relaţiei (14.22) pentru $g = 1$. Cu această ocazie, polarizările sînt determinate de caracterul oscilaţiilor oscilatorilor corespunzători, iar intensităţile sînt aceleaşi pentru oscilaţiile în lungul axelor x, y şi z, ceea ce, în cazul unei observaţii transversale, dă intensitatea componentelor π egală cu suma intensităţilor componentelor σ, iar în cazul observării longitudinale intensitatea dublă a componentelor σ (vezi p. 450).

În felul acesta, cu ajutorul reprezentărilor clasice se explică perfect efectul Zeeman simplu cu despicarea normală $\mu_B H$.

Menţionăm că avem o coincidenţă între frecvenţa tranziţiei dintre subnivelele vecine, la o despicare normală $\frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{h}\mu_B H$, cu frecvenţa $\nu_L = \frac{\mu_B H}{h}$ a precesiei momentului magnetic orbital $\mu_l = -\mu_B \mathbf{l}$ în jurul direcţiei cîmpului magnetic. Coincidenţa are loc şi pentru alte despicări decît despicarea normală. Pentru un moment magnetic arbitrar $\mu = \gamma \hbar \mathbf{J} = \frac{\gamma}{\gamma_l}\gamma_l \hbar \mathbf{J} = -g\mu_B J$, frecvenţa tranziţiei dintre subnivelele vecine într-un

cîmp magnetic $\frac{\Delta E}{h} = \frac{g\mu_B H}{h}$, egală cu $\frac{\gamma \mu_B H}{\gamma_l h} = -\frac{\gamma H}{2\pi}$ (ţinînd seama de (2.46)), coincide cu frecvenţa $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = -\frac{\gamma H}{2\pi}$ a precesiei acestui moment, definită cu ajutorul formulei (2.59). Această coincidenţă este esenţială la o tratare intuitivă a rezonanţei magnetice (vezi mai jos § 14.6, p. 476).

Efectul Zeeman complex al liniilor spectrale care se obţin cu ocazia tranziţiei dintre două nivele cu valori diferite ale lui g, adică între nivele cărora le corespund momente magnetice *diferite* (şi prin urmare, în conformitate cu reprezentările intuitive, diferite viteze unghiulare de precesie), nu poate, în principiu, fi explicat în cadrul teoriei clasice.

Toate cele expuse în paragraful de faţă s-au referit la efectul Zeeman corespunzător tranziţiilor de dipol. Pentru liniile spectrale ce se obţin cu ocazia tranziţiilor de dipol magnetic, regulile de selecţie sînt aceleaşi ca pentru tranziţiile de dipol electric (vezi (4.157)) şi tabloul despicării obţinute este acelaşi. Singura deosebire constă în aceea că vectorii electrici şi magnetici ai undei emise îşi schimbă locurile; în cazul unei observări transversale, aceasta conduce la faptul că planele de polarizare pentru componentele π şi σ îşi schimbă locurile. În cazul liniilor spectrale care se obţin cu ocazia tranziţiilor de cvadripol, pentru m sînt valabile regulile de selecţie (4.159), adică m poate varia nu numai cu 0 şi ± 1, ci şi cu ± 2. Tabloul despicării se complică; în acelaşi timp sînt mai complicate şi proprietăţile de polarizare ale componentelor. Un efect Zeeman de acest tip se observă pentru o serie de linii interzise, în particular pentru linia 5 577 Å în spectrul aurorelor polare, corespunzătoare tranziţiei de cvadripol $^1S_0 - {}^1D_2$ pentru O I (vezi p. 378).

§ 14.3. FACTORII g ÎN CAZUL UNUI CÎMP SLAB

Aşa cum am văzut, mărimea despicării Zeeman depinde de valoarea factorului g, iar diferenţa factorilor g pentru nivelele ce se combină determină distanţa dintre componente în cazul despicării Zeeman a liniilor spectrale. Valoarea g pentru un nivel dat depinde în foarte mare măsură de tipul de cuplaj.

În cazul cel mai important al cuplajului normal, valoarea factorului g pentru un nivel cu o valoare dată a numerelor cuantice J, S, L se determină cu ajutorul binecunoscutei formule a lui Landé* [17]:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \qquad (14.25)$$

Această formulă, în cazul particular al unui moment orbital pur ($S = 0$, $J = L$), dă $g = 1$, iar în cazul particular al unui moment de spin pur ($L = 0$, $J = S$) dă $g = 2$, în conformitate cu formulele fundamentale (14.3) şi (14.4) care reprezintă un caz particular al formulei generale (14.8). În cazul general, cînd şi L şi S sînt diferiţi de zero, formula (14.25) conduce la valori diferite ale lui g, care însă urmează anumite regularităţi bine determinate.

* De unde şi denumirea des întîlnită de factor Landé pentru factorul g.

În cazul unor L şi S daţi, adică în cazul unui termen de multipleţi, unor valori diferite ale lui J le corespund, de regulă, şi valori diferite ale lui g.

În tabela 14.2 sînt date valorile factorului g pentru multiplicităţi cuprinse între 2 şi 7 (S între 1/2 şi 3) şi pentru valori ale lui L cuprinse între 0 şi 4 (adică pentru termeni S, P, D, F şi G). Ca de obicei, valorile lui g sînt date pentru fiecare multiplicitate în parte. În tabelă, valorile lui g sînt date sub forma unor fracţii ordinare şi zecimale. Observăm că g ia atît valori între 1 şi 2, cît şi valori mai mici de 1 şi chiar negative; de asemenea el ia valori mai mari de 2. Pentru $L > S$, g creşte o dată cu creşterea lui J, pentru $L < S$ el scade cu creşterea lui Z, iar pentru $L = S$ (ceea ce este posibil în cazul unui J întreg) rămîne constant şi egal cu 3/2. În cazul unor L şi S daţi, pentru un J maxim posibil, totdeauna $g > 1$; pentru un termen S, el este egal cu 2, iar după aceea, o dată cu creşterea lui L, scade, tinzînd, spre valoarea $g = 1$. În cazul unui J minim posibil şi $L > S$, totdeauna $g < 1$ şi creşte o dată cu creşterea lui L, tinzînd de asemenea spre valoarea $g = 1$, iar pentru $L < S$ el este mai mare de 2 şi creşte o dată cu creşterea lui L (atingînd valoarea maximă pentru $L = S - 1$ sau pentru $L = S - 1/2$).

În cazul dubleţilor, în particular pentru cazul unui singur electron, formula (14.25) capătă o formă foarte simplă. În acest caz, $S = 1/2$, $J = L - 1/2$ şi avem

$$\left.\begin{aligned} &\text{pentru } J = L + \frac{1}{2} \quad g = \frac{L+1}{L+\frac{1}{2}} = \frac{J+\frac{1}{2}}{J}, \\ &\text{pentru } J = L - \frac{1}{2} \quad g = \frac{L}{L+\frac{1}{2}} = \frac{J+\frac{1}{2}}{J+1}. \end{aligned}\right\} \tag{14.26}$$

Menţionăm că suma acestor valori este egală cu 2. Pentru termenul ^2P, despicarea nivelului $^2P_{3/2}$ este de două ori mai mare decît despicarea nivelului $^2P_{1/2}$, apoi diferenţa valorilor g, egală cu $\dfrac{1}{L+\frac{1}{2}}$, descreşte cu creşterea lui L, tinzînd spre zero pentru $L \to \infty$.

Formula (14.25), corespunzătoare factorului g, se poate deduce din considerente intuitive cu privire la precesia momentelor magnetice. Momentul magnetic total $\boldsymbol{\mu}$ care se obţine ca urmare a compunerii momentelor magnetice $\boldsymbol{\mu}_1$ şi $\boldsymbol{\mu}_2$ (vezi (2.78)), unde $\boldsymbol{\mu}_1 = \gamma_1\hbar\mathbf{J}_1 = -g_1\mu_B\mathbf{J}_1$ şi $\boldsymbol{\mu}_2 = \gamma_2\hbar\mathbf{J}_2 = -g_2\mu_B\mathbf{J}_2$ (vezi p. 452) efectuează o mişcare de precesie în jurul direcţiei momentului mecanic total $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$, dînd proiecţia (vezi fig. 2.7 p. 71)

$$\begin{aligned} \mu_J &= \mu_1 \cos(\mathbf{J}_1, \mathbf{J}) + \mu_2 \cos(\mathbf{J}_2, \mathbf{J}) = \\ &= -g_1 \mu_B J_1 \cos(\mathbf{J}_1, \mathbf{J}) - g_2 \mu_B J_2 \cos(\mathbf{J}_2, \mathbf{J}). \end{aligned} \tag{14.27}$$

În conformitate cu relaţiile $\mathbf{J}_2^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{J}_1)^2$ şi $\mathbf{J}_1^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{J}_2)^2$ avem

$$\cos(\mathbf{J}_1, \mathbf{J}) = \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_1^2 - \mathbf{J}_2^2}{2J_1 J}, \quad \cos(\mathbf{J}_2, \mathbf{J}) = \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_2^2 - \mathbf{J}_1^2}{2\mathbf{J}_2\mathbf{J}}. \tag{14.28}$$

Introducînd (14.28) în (14.27), avem

$$\begin{aligned} \mu_J &= -\mu_B\left[g_1 \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_1^2 - \mathbf{J}_2^2}{2J} + g_2 \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_2^2 - \mathbf{J}_1^2}{2J}\right] = \\ &= -\mu_B J\left[g_1 \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_1^2 - \mathbf{J}_2^2}{2\,\mathbf{J}^2} + g_2 \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_2^2 - \mathbf{J}_1^2}{2\,\mathbf{J}^2}\right] = -\mu_B J_g. \end{aligned} \tag{14.29}$$

Dacă înlocuim $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{J}_1^2$ şi $\mathbf{J}_2^2$ prin $J(J+1)$, $J_1(J_1+1)$ şi $J_2(J_2+1)$, factorul g capătă valoarea

$$\begin{aligned} g = g_1 &\frac{J(J+1) + J_1(J_1+1) - J_2(J_2+1)}{2J(J+1)} + \\ + g_2 &\frac{J(J+1) + J_2(J_2+1) - J_1(J_1+1)}{2J(J+1)}. \end{aligned} \tag{14.30}$$

Vectorul

$$\bar{\mu} = \mu_J = -g\,\mu_B\,\mathbf{J}, \tag{14.31}$$

care reprezintă valoarea medie a momentului magnetic al atomului, se orientează în cîmpul magnetic exterior, dînd proiecţia $\mu_z = (\mu_J)_z = -g\mu_B J_z = -g\mu_B m$, pe care, introducînd-o în (14.1), obţinem (14.8) cu valoarea lui g determinată de formula generală (14.31). În cazul particular $J_1 = L$, $J_2 = S$ şi în mod corespunzător $g_1 = 1$, $g_2 = 2$, formula (14.31) se reduce la formula (14.25).

Formula (14.25) (ca şi formula generală (14.30)), poate fi obţinută pe cale pur cuantică. În acest scop trebuie pornit de la operatorul proiecţiei μ_z a momentului total $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S = -\mu_B\,\mathbf{L} - 2\mu_B\,\mathbf{S}$ (vezi (2.48) şi (2.55))

$$\hat{\mu}_z = \hat{\mu}_{Lz} + \hat{\mu}_{Sz} = -\mu_B\,(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) = -\mu_B\,(\hat{J}_z + \hat{S}_z) \tag{14.32}$$

şi calculată valoarea medie a acestui operator în starea cu L, S, J şi m daţi (vezi (14.13) şi (14.14)):

$$\overline{\hat{\mu}}_z = -\mu_B \int \psi^*_{\alpha Jm}\,(\hat{J}_z + \hat{S}_z)\,\psi_{\alpha Jm}\,dx = -\mu_B\,m - \mu_B \int \psi^*_{\alpha Jm}\,\hat{S}_z\,\psi_{\alpha Jm}\,dx. \tag{14.33}$$

Valoarea medie a operatorului $\hat{S}_z$ este proporţională cu m şi egală, aşa cum arată calculul (vezi, de exemplu, [131], cu

$$\hat{S}_z = m\,\frac{1}{2}\,\frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}. \tag{14.34}$$

Tabela 14.2

Factorii g pentru cazul schemei de cuplaj normal

L	Termenul	$J = 1/2$	3/2	5/2	7/2	9/2
0	S	2 2,000				Dubleți $S = 1/2$
1	P	2/3 0,667	4/3 1,333			
2	D		4/5 0,800	6/5 1,200	8/7 1,143	
3	F			6/7 0,857		
4	G				8/9 0,889	10,9 1,11

L	Termenul	$J = 1$	2	3	4	5
0	S	2 2,000				Tripleți $S = 1$
1	P	3/2 1,500	3/2 1,500			
2	D	1/2 0,500	7/6 1,167	4/3 1,333		
3	F		2/3 0,667	13/12 1,083	5/4 1,250	
4	G			3/4 0,750	21/20 1,050	6/5 1,200

L	Termenul	$J = 1/2$	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2
0	S		2 2,000			Cvadrupleți $S = 3/2$	
1	P	8/3 2,667	26/15 1,733	8/5 1,600			
2	D	0 0,000	18/15 1,200	48/35 1,371	10/7 1,429		
3	F		2/5 0,400	36/35 1,029	78/63 1,238	12/9 1,333	
4	G			4/7 0,571	62/63 0,984	116/99 1,172	14/11 1,273

Tabela 14.2 (continuare)

L	Termenul	$J = 1$	2	3	4	5	6
0	S		2 2,000			Cvintupleți $S = 2$	
1	P	5/2 2,500	11/6 1,833	5/3 1,667			
2	D	3/2 1,500	9/6 1,500	18/12 1,500	6/4 1,500		
3	F	0 0,000	6/6 1,000	15/12 1,250	27/20 1,350	7/5 1,400	
4	G		1/3 0,333	11/12 0,917	23/20 1,150	38/30 1,267	8/6 1,333

L	Termenul	$J = 1/2$	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2
0	S			2 2,000			Sextupleți $S = 5/2$	
1	P		12/5 2,400	66/35 1,886	12/7 1,714			
2	D	10/3 3,333	28/15 1,867	58/35 1,657	100/63 1,587	14/9 1,556		
3	F	2/3 −0,667	16/15 1,067	46/35 1,314	88/63 1,397	142/99 1,434	16/11 1,455	
4	G		0 0,000	30/35 0,857	72/63 1,143	126/99 1,278	192/143 1,343	18/13 1,385

L	Termenul	$J = 1$	2	3	4	5	6	7
0	S			2 2,000			Septupleți $S = 3$	
1	P		7/3 2,333	23/12 1,917	7/4 1,750			
2	D	6/2 3,000	12/6 2,000	21/12 1,750	33/20 1,650	8/5 1,600		
3	F	3/2 1,500	9/6 1,500	18/12 1,500	30/20 1,500	45/30 1,500	9/6 1,500	
4	G	−1/2 −0,500	5/6 0,833	14/12 1,167	26/20 1,300	41/30 1,367	59/42 1,405	10/7 1,429

Substituind acest rezultat în (14.33) şi scriind $\mu_z = \hat{\mu}_z$ conform cu (14.15) sub forma $-g\,\mu_B\,m$, obţinem

$$\mu_z = -\mu_B m - \mu_B \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} m = -g\mu_B m, \qquad (14.35)$$

de unde rezultă (14.25). Avem un exemplu concret de determinare a lui g (şi, prin urmare, a raportului giromagnetic γ) din formula (14.15).

Pentru alte tipuri de cuplaj se obţin alte formule pentru factorii g care se exprimă prin valorile factorilor g corespunzători momentelor ce se compun şi care depind de ordinea lor de compunere. În particular, în cazul unui cuplaj (j, j) pentru doi electroni, luînd în (14.30) $J_1 = j_1$ şi $J_2 = j_2$, obţinem formula

$$g = g_1 \frac{J(J+1)+j_1(j_1+1)-j_2(j_2+1)}{2J(J+1)} + g_2 \frac{J(J+1)+j_2(j_2+1)-j_1(j_1+1)}{2J(J+1)}, \qquad (14.36)$$

simetrică faţă de numerele cuantice j_1 şi j_2 care determină momentele $\mathbf{j}_1$ şi $\mathbf{j}_2$ (a căror sumă dă momentul $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$). Factorii g_1 şi g_2 caracterizează stările iniţiale ale electronilor şi depind de numerele cuantice l_1 j_1 şi l_2, j_2 ($s_1 = s_2 = 1/2$) pentru aceste stări. Valorile g_1 şi g_2 sînt date de formulele (14.26) (în care trebuie luat $L = l_1$, $J = j_1$ şi, respectiv, $L = l_2$, $J = j_2$ şi pot fi luate din tabela 14.2 (pentru dubleţi). În tabela 14.3 sînt date valorile g pentru cazul unui cuplaj (j, j) pentru configuraţii bielectronice formate din electroni s, p şi d. Pentru o configuraţie dată, în rîndul corespunzător anumitor valori j_1, $j_2 (j_1 = l_1 \pm 1/2,\ j_2 = l_2 \pm 1/2)$ sînt date valorile lui g pentru diverse valori posibile ale lui J (aşa cum s-a făcut în tabela 14.2, sub formă de fracţii ordinare şi zecimale).

La trecerea de la un tip de cuplaj la altul, factorii g ai diverselor nivele variază treptat, însă se poate stabili o anumită *regulă a sumelor*. În conformitate cu această regulă, independent de tipul de cuplaj, se păstrează suma valorilor g pentru toate nivelele configuraţiei considerate cu valori date ale lui J [237], [13]:

$$\sum_\alpha g_\alpha(J) = \text{const} \qquad (J \text{ dat}). \qquad (14.37)$$

De exemplu, pentru configuraţia dp (vezi § 9.1, p. 290), care dă patru nivele cu $J = 2$ cîte trei nivele cu $J = 3$ şi $J = 1$ şi cîte un nivel cu $J = 4$ şi $J = 0$, pentru fiecare dintre aceste tipuri de nivele se respectă regula (14.37), atît pentru cuplajul normal, cît şi pentru cuplajul (j, j), cum şi pentru toate cazurile intermediare. În particular, pentru un singur nivel cu $J = 4$, în care cazul cuplajului normal este nivelul $^3F_4$, iar în cazul cuplajului (j, j) nivelul $(5/2_4, 3/2)$, valoarea g se păstrează şi este egală cu 1,250.

În cazul configuraţiei p^2 se păstrează valoarea lui g pentru singurul nivel cu $J = 1$ şi suma valorilor g pentru două nivele cu $J = 2$. Pentru

nivelul cu $J = 1$ ($^3P_1$ în cazul cuplajului normal şi $(3/2, 1/2)_1$ în cazul cuplajului (j, j), $g = 1{,}500$. Pentru nivelele cu $J = 2$ avem în cazul cuplajului normal $g(^3P_2) = 1{,}500$, $g(^1P_2) = 1{,}000$ şi în cazul cuplajului (j, j) $g[(3/2, 1/2)_2] = 1{,}167$, $g[(3/2, 3/2)_2] = 1{,}333$, adică în ambele cazuri suma este egală cu 2,500.

Tabela 14.3

Factorii g în cazul cuplajului (j, j) pentru configuraţii bielectronice

Configuraţia	(j_1, j_2)	$J = 1$	2	3	4	5
ss	(1/2, 1/2)	2 2,000				
ps	(1/2, 1/2)	4/3 1,333				
	(3/2, 1/2)	7/6 1,167	3/2 1,500			
ds	(3/2, 1/2)	1/2 0,500	11/10 1,100			
	(5/2, 1/2)		16/15 1,067	4/3 1,333		
pp	(1/2, 1/2)	2/3 0,667				
	(3/2, 1/2)	3/2 1,500	7/6 1,167			
	(3/2, 3/2)	4/3 1,333	4/3 1,333	4/3 1,333		
dp	(3/2, 1/2)	5/6 0,833	23/30 0,767			
	(3/2, 3/2)	16/15 1,067	16/15 1,067	16/15 1,067		
	(5/2, 1/2)		58/45 1,289	10/9 1,111		
	(5,2, 3/2)	11/10 1,100	109/90 1,211	223/180 1,239	5/4 1,250	
dd	(3,2/ 3/2)	4/5 0,800	4/5 0,800	4/5 0,800		
	(5/2, 3/2)	3/2 1;500	7/6 1,167	13/12 1,088	21/20 1,050	
	(5/2, 5/2)	6/5 1,200	6/5 1,200	6/5 1,200	6/5 1,200	6/5 1,200

Pentru cazurile cele mai simple, de exemplu pentru cazul configuraţiei p^2, se poate calcula complet variaţia factorilor g ai nivelelor pentru trecerea de la un tip de cuplaj la altul. Valorile observate ale factorului g pot servi drept criteriu (alături de aşezarea nivelelor) al apropierii cuplajului existent de cazurile-limită.

La interpretarea spectrelor complexe se poate utiliza regula sumelor (14.37) pentru verificarea corectitudinii acestei interpretări. Dacă unor anumite nivele li s-au atribuit în mod corect anumite numere cuantice, atunci pentru nivelele configuraţiei date cu valoarea dată a lui J regula sumelor trebuie să se respecte.

§ 14.4. TIPURILE DE DESPICĂRI ZEEMAN ALE LINIILOR SPECTRALE

Să analizăm acum mai în amănunt tipurile de despicări Zeeman. Aşa cum am mai arătat, aspectul tabloului de despicare depinde în mare măsură de diferenţa g_1-g_2 şi de valorile lui J_1 şi J_2. Valorile J_1 şi J_2 determină numărul componentelor şi distribuţia intensităţilor, iar diferenţa g_1-g_2 determină distanţa dintre componente în fiecare grup.

Poziţia diverselor componente în tabloul de despicare poate fi găsită cu ajutorul formulelor (14.21); pentru găsirea tabloului de despicare este comod să utilizăm următoarea schemă, pe care o prezentăm pentru cazul particular al combinării nivelelor $^7F_3$ şi $^7G_2$ în cazul unui cuplaj normal. Pentru primul dintre aceste nivele $g_1=g(^7F_3)=1{,}500$, pentru cel de-al doilea $g_2=g(^7G_2)=5/6=0{,}833$ (pentru valorile lui g vezi tabela 14.2, p. 456):

	$m=3$	2	1	0	-1	-2	-3
$^7F_3\left(g_1=\frac{3}{2}\right)$	$\frac{9}{2}$	$\frac{6}{2}$	$\frac{3}{2}$	0	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{6}{2}$	$-\frac{9}{2}$
$^7G_2\left(g_2=\frac{5}{6}\right)$		$\frac{10}{6}$	$\frac{5}{6}$	0	$-\frac{5}{6}$	$-\frac{10}{6}$	

(14.38)

Pentru ambele nivele, despicările sînt date aici în unităţi de despicare normală $\mu_B H$, egale cu m_1g_1 şi m_2g_2 (vezi (14.8)). Cu linii pline sînt indicate tranziţiile cu $\Delta m=0$, adică componentele π, cu linii punctate tranziţiile cu $\Delta m=\pm 1$, adică componentele σ. Poziţiile diverselor componente faţă de linia iniţială sînt date de diferenţele $m_1g_1-m_2g_2$. Pentru componentele $\pi\ (\Delta m=0)$ avem $\frac{6}{2}-\frac{10}{6}=\frac{8}{6}$, $\frac{3}{2}-\frac{5}{6}=\frac{4}{6}$, $0-0=0$ ş.a.m.d. În cele din urmă obţinem 8/6, 4/6, 0, −4/6, −8/6. Pentru componentele σ găsim în mod analog 17/6, 13/6, 9/6, 5/6, 1/6 (pentru $\Delta m=m_1-m_2=+1$) şi − 1/6 −5/6, −9/6, −13/6, −17/6 (pentru $\Delta m=m_1-m_2=-1$). Tabloul care se obţine, aşa cum s-a subliniat în § 14.2 (p. 448), este simetric faţă de poziţia liniei iniţiale. Distanţa constantă g_1-g_2 dintre componentele vecine în cazul de faţă în fiecare grupă care este $\frac{3}{2}-\frac{5}{6}=\frac{4}{6}=\frac{2}{3}$.

Rezultatul obţinut se scrie ca mai jos, indicînd numai jumătatea componentelor

$$\frac{(\mathbf{0})\quad(4)\quad(8)\quad 1\quad 5\quad 9\quad 13\quad \mathbf{17}}{6}, \tag{14.39}$$

unde în paranteze sînt luate componentele π, care lipsesc în cazul unei observaţii longitudinale. Într-o asemenea formulă, numitorul (denumit uneori numitorul lui Runge) este cel mai mic multiplu comun al numitorilor factorilor g_1 şi g_2 (în cazul de faţă egal cu 6).

Acelaşi rezultat poate fi scris şi sub formă de fracţii zecimale

$$(\mathbf{0})\quad(0{,}667)\quad(1{,}333)\quad 0{,}167\quad 0{,}833\quad 1{,}500\quad 2{,}167\quad \mathbf{2{,}833}. \tag{14.40}$$

Intensităţile relative ale componentelor pot fi determinate cu ajutorul formulelor din tabela 14.1 (p. 450). În tabela 14.4 sînt prezentate datele numerice pentru intensităţile relative ale componentelor π şi σ (în cazul unei observaţii transversale) pentru tranziţiile $J\to J$ şi $J\to J-1$ cu valori întregi ale lui J cuprinse între 1 şi 4 şi valori semiîntregi ale lui J cuprinse între 1/2 şi 7/2. Pentru comoditate, valorile intensităţilor date de formulele tabela 14.1 sînt înmulţite cu 2. Pentru tranziţiile $J\to J$ şi $J\to J-1$ se obţine o dependenţă diferită a intensităţii de m. Pentru tranziţiile $J\to J$, cele mai intense sînt componentele π cu valori maxime ale lui $|m|$, iar componentele σ cu valori minime $|m|$. Pentru tranziţiile $J\to J-1$, cele mai intense sînt componentele π cu valori minime ale lui $|m|$, iar pentru componentele σ din grupul $m+1\to m$ intensitatea creşte o dată cu creşterea lui m, iar în grupul $m-1\to m$ — o dată cu scăderea lui m.

În conformitate cu tabela 14.4, intensităţile relative în cazul considerat, $^7F_3-{}^7G_2$ (tranziţia $J\to J-1$, unde J este întreg; $J=3$, $J-1=2$), pentru componentele π sînt 10, 16, 18, 16, 10, iar pentru componentele σ sînt 1, 3, 6, 10, 15. Cea mai intensă este componenta 0—0, pentru care deplasarea este nulă, şi componentele σ 3—2 şi (−3)—(−2), pentru care deplasarea este $\pm\frac{17}{6}=\pm 2{,}833$. Aceste componente sînt notate în (14.39) şi (14.40), ca de obicei, cu caractere grase.

Tabloul despicării pentru linia $^7F_3-{}^7G_2$ este prezentat în figura 14.6. În acest caz, $\Delta g=g(^7F_3)-g(^7G_2)=1{,}500-0{,}833=0{,}667$. Lungimile segmentelor sînt proporţionale cu intensităţile pentru componentele π segmentele sînt desenate în partea de sus, iar pentru componentele σ în partea de jos. După cum se vede din figură, cele mai intense sînt componentele σ extreme şi componentele π centrală.

După distribuţia intensităţilor, tablourile de despicare pot fi împărţite în trei tipuri, ilustrate de figura 14.7.

Primul tip de distribuţie a intensităţilor se obţine în cazul tranziţiilor $J\to J-1$ pentru $g_J<g_{J-1}$ (fig. 14.7 *a*). Dintre componentele π, cele mai intense sînt componentele centrale, corespunzătoare unor valori $|m|$ minime, iar dintre componentele σ cele interioare, corespunzătoare unor valori $|m|$ maxime (vezi tabela 14.1). În felul acesta, intensitatea componentelor

$6s^2 6p 7s \rightarrow 6s^2 6p^2$

$^3P_1^o \rightarrow {}^3P_2$

Tabela 14.4

Intensitățile relative ale componentelor tabloului de despicare Zeeman pentru cazuri concrete (observație transversală)

Tranziții $J \rightarrow J$ (valori întregi ale lui J și m)

$J \rightarrow J$	Tranziții $m \rightarrow m$ (componente π)								
$m =$	4	3	2	1	0	−1	−2	−3	−4
0—0					0				
1—1				2	0	2			
2—2			8	2	0	2	8		
3—3		18	8	2	0	2	8	18	
4—4	32	18	8	2	0	2	8	18	32

$J \rightarrow J$	Tranziții $m+1 \rightarrow m$ (componente σ)							
$m+1 =$	4	3	2	1	0	−1	−2	−3
$m =$	3	2	1	0	−1	−2	−3	−4
1—1				1	1			
2—2			2	3	3	2		
3—3		3	5	6	6	5	3	
4—4	4	7	9	10	10	9	7	4

Tranziții $J \rightarrow J$ (valori semiîntregi ale lui J și m)

$J \rightarrow J$	Tranziții $m \rightarrow m$ (componente π)							
$m =$	7/2	5/2	3/2	1/2	−1/2	−3/2	−5/2	−7/2
½—½				0,5	0,5			
3/2—3/2			4,5	0,5	0,5	4,5		
5/2—5/2		12,5	4,5	0,5	0,5	4,5	12,5	
7/2—7/2	24,5	12,5	4,5	0,5	0,5	4,5	12,5	24,5

$J \rightarrow J$	Tranziții $m+1 \rightarrow m$ (componente σ)						
$m+1 =$	7/2	5/2	3/2	1/2	−1/2	−3/2	−5/2
$m =$	5/2	3/2	1/2	−1/2	−3/2	−5/2	−7/2
½—½				0,5			
3/2—3/2			1,5	2	1,5		
5/2—5/2		2,5	4	4,5	4	2,5	
7/2—7/2	3,5	6	7,5	8	7,5	6	3,5

Tranziții $J \rightarrow J-1$ (valori întregi ale lui J și m)

$J \rightarrow J-1$	Tranziții $m \rightarrow m$ (componente π)						
$m =$	3	2	1	0	−1	−2	−3
1—0				2			
2—1			6	8	6		
3—2		10	16	18	16	10	
4—3	14	24	30	32	30	24	14

Tabela 14.4 (continuare)

$J \rightarrow J-1$	Tranziții $m+1 \rightarrow m$ (componente σ)						
$m+1 =$	4	3	2	1	0	−1	−2
$m =$	3	2	1	0	−1	−2	−3
1—0				1			
2—1			6	3	1		
3—2		15	10	6	3	1	
4—3	28	21	15	10	6	3	1

Tranziții $J \rightarrow J-1$ (valori semiîntregi ale lui J și m)

$J \rightarrow J-1$	Tranziții $m \rightarrow m$ (componente π)					
$m =$	5/2	3/2	1/2	−1/2	−3/2	−5/2
3/2—½			4	4		
5/2—3/2		8	12	12	8	
7/2—5/2	12	20	24	24	20	12

$J \rightarrow J-1$	Tranziții $m+1 \rightarrow m$ (componente σ)					
$m+1 =$	7/2	5/2	3/2	1/2	−1/2	−3/2
$m =$	5/2	3/2	1/2	−1/2	−3/2	−5/2
3/2—½			3	1		
5/2—3/2		10	6	3	1	
7/2—5/2	21	15	10	6	3	1

π scade de la centrul grupei spre margini, iar intensitatea componentelor σ scade și ea spre marginile tabloului de despicare, obținîndu-se un fel de umbre înspre afară.

Cel de-al doilea tip de distribuție a intensităților se obține de asemenea pentru tranziții $J \rightarrow J-1$, însă pentru $g_J > g_{J-1}$ (fig. 14.7 *b*; vezi și fig. 14.6). Dintre componentele π, ca și înainte, cele mai intense sînt componentele centrale, însă dintre componentele σ cele mai intense sînt componentele exterioare, deoarece acum ele corespund unor valori $|m|$ maxime. În felul acesta, intensitatea componentelor π scade din centrul grupei spre margini, iar intensitatea componentelor σ scade de la marginea tabloului de despicare spre centru, obținîndu-se un fel de umbrire înspre înăuntru.

Cel de-al treilea tip de distribuție a intensităților se obține pentru tranziții $J \rightarrow J$ (fig. 14.7 *c*). Dintre componentele π, cele mai intense sînt componentele extreme, iar dintre componentele σ componentele așezate în mijlocul fiecărui grup și corespunzătoare unor valori $|m|$ minime. În felul acesta, intensitatea componentelor π crește de la centru spre margini, iar intensitatea componentelor σ descrește pentru fiecare grup de la centrul lui, de o parte și de alta.

Exemplele caracteristice ale celor trei tipuri de despicare, prezentate în figura 14.7, corespund tranzițiilor $^7G_5 - {}^7F_4$, $^7F_6 - {}^7G_5$ și $^5F_5 - {}^5G_5$, pentru

care $|\Delta g| = 0{,}133$. O dată cu creşterea diferenţei $|\Delta g| = |g_1 - g_2|$ cresc intervalele dintre componente în fiecare grup şi componentele interioare ale celor două grupe se apropie treptat. Încep să se acopere reciproc componentele interioare σ şi componentele exterioare π; drept exemplu poate

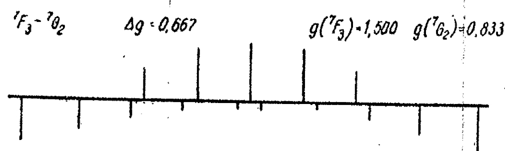


Fig. 14.6. — Tabloul despicării Zeeman pentru linia $^7F_3 - {}^7G_2$.

servi tranziţia $^7F_3 - {}^7G_2$ analizată mai sus (vezi fig. 14.6) şi care se încadrează în cel de-al doilea tip de distribuţie a intensităţii. În cazul unor diferenţe $|g_1 - g_2|$ foarte mari, se acoperă şi componentele σ din două grupe (fig. 14.8 *a*); este posibil cazul unei coincidenţe perfecte între componentele σ din cele două grupe (fig. 14.8 *b*).

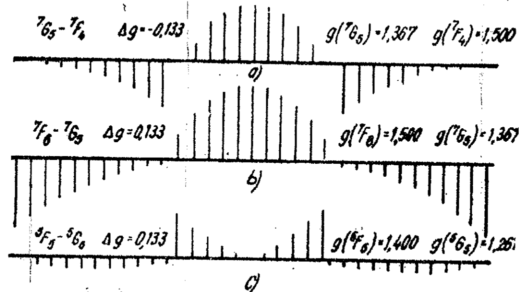


Fig. 14.7. — Trei tipuri de despicare Zeeman: *a* — $J \to J - 1$, $g_J < g_{J-1}$; *b* — $J \to J - 1$, $g_J > g_{J-1}$; *c* — $J \to J$.

La baza clasificării tipurilor de despicare se află, de obicei, sistemul celor trei tipuri descrise de distribuţie a intensităţilor. După Back [17] aceste tipuri de despicare se notează cu I, II şi III:

tipul I	tipul II	tipul III
$J \to J - 1,\ g_J < g_{J-1}$	$J \to J - 1,\ g_J > g_{J-1}$	$J \to J$.

În tipul IV, Back încadrează cazurile-limită ale tripleţilor Zeeman.

O clasificare ceva mai amănunţită o foloseşte Harrison [240]: el notează tipurile I, II, III drept tipuri 1, 2, 3 corespunzătoare cazului multiplicităţilor pare (J semiîntreg) şi drept tipuri 4, 5, 6 cele corespunzătoare cazului multiplicităţilor impare (J întreg). Cazurile-limită ale tripletului Zeeman se notează cu 7*a* pentru $J - 1 = 0$ (tranziţia $1 \to 0$) şi cu 7*b* pentru $g_1 = g_2$.

Judecînd după tabloul experimental al despicării, se pot trage concluzii cu privire la valorile lui J şi g pentru nivelele ce se combină. Este necesar să distingem două cazuri: cazul tabloului de despicare perfect rezolvit, cînd componentele vecine sînt separate unele de altele, şi cazul rezolvării incomplete, cînd componentele vecine se confundă, ceea ce se observă în cazul unor valori mici ale diferenţei $|\Delta g| = |g_1 - g_2|$. În ambele cazuri,

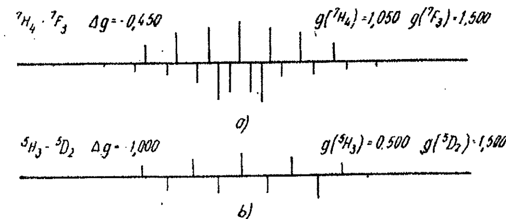


Fig. 14.8. — Tabloul despicării Zeeman în cazul unor diferenţe $|g_1 - g_2|$ mari: *a* — suprapunerea componentelor σ din amîndouă grupele; *b* — suprapunerea riguroasă a componentelor σ din amîndouă grupele.

după caracterul general al distribuţiei intensităţilor, se poate stabili dintr-o dată dacă nivelele ce se combină au un acelaşi J sau nu şi, în cazul unor J diferiţi, să se stabilească care dintre nivele are un g mai mare. În cazul unui tablou de despicare perfect rezolvat se găsesc cu uşurinţă valorile lui J şi g.

Posibilitatea de a găsi, în baza analizei tabloului de despicare, valorile J şi g pentru diversele nivele de energie determină importanţa deosebită a studiului efectului Zeeman pentru interpretarea spectrelor atomice complexe. Dacă din consideraţii teoretice sau dintr-o comparare cu spectre analoge se ştiu nivelele căror configuraţii ar putea să apară în spectrul atomului sau ionului studiat, atunci, după ansamblul de valori ale lui J şi g, putem să stabilim care este tipul de legătură realizat şi să găsim, în caz că cuplajul este apropiat de cel normal, numerele cuantice L şi S.

Menţionăm că la găsirea valorilor lui L şi S nu se utilizează de obicei tabele de tipul 14.2, ci tabele în care valorile factorilor g sînt dispuse în ordine crescătoare şi se indică nivelul care dă această valoare a lui g. Asemenea tabele sînt întocmite separat pentru nivelele termenilor pari şi ale celor impari pînă la valori ale multiplicităţii $\varkappa = 10$ şi 11 (vezi [15]).

În cazul unui tablou de despicare perfect rezolvat, determinarea valorilor J şi g se face în felul următor.

Numărul componentelor oferă dintr-o dată valoarea lui J. Pentru tranziţiile $J \to J$, numărul componentelor σ din fiecare grupă este $2J$, iar numărul componentelor π este $2J + 1$ pentru J semiîntregi şi $2J$ pentru J întregi (ţinînd seama de interdicţia tranziţiei $m = 0 \to m = 0$, vezi tabelele 14.2 şi 14.4). Pentru tranziţiile $J \to J - 1$, atît numărul componentelor σ din fiecare grupă, cît şi numărul componentelor π este $2J - 1$ (vezi schema (14.38), corespunzătoare lui $J = 3$, $2J - 1 = 5$).

Valorile factorilor g_1 şi g_2 se determină în baza măsurării distanţei dintre componentele vecine $e = |g_1 - g_2|$ şi a distanţei $2f$ dintre cele mai intense componente σ ale ambelor grupe.

30 — c. 168

Pentru aceste mărimi avem relaţiile

$$\left.\begin{array}{llll} \text{tranziţie de tip } J \to J-1 & g_1 < g_2 & g_1 = f + (J-1)\,e, & g_2 = f + Je, \\ \text{tranziţie de tip } J \to J-1 & g_1 > g_2 & g_1 = f - (J-1)\,e, & g_2 = f - Je, \\ \text{tranziţie de tip } J \to J & & g_1 = f + \dfrac{e}{2} & g_2 = f - \dfrac{e}{2}. \end{array}\right\} \quad (14.41)$$

Într-adevăr, pentru tranziţiile $J \to J-1$, cele mai intense componente σ corespund la $|m|$ egal $J-1$. Poziţia lor, în conformitate cu (14.21), este (în unităţi $\mu_B\, H$):

$$\left.\begin{array}{l} \text{pentru } m = J-1 \text{ (tranziţia } m+1 = J \to m = J-1)\ (g_1 - g_2)\cdot \\ \qquad (J-1) + g_1, \\ \text{pentru } m = -J+1 \text{ (tranziţia } m-1 = -J \to m = -J+1) - \\ \qquad -(g_1 - g_2)\ (J-1) - g_1, \end{array}\right\} \quad (14.42)$$

iar diferenţa acestor poziţii

$$2\,[g_1 + (g_1 - g_2)\,(J-1)] = 2f. \quad (14.43)$$

De aici $f = g_1 - e\,(J-1)$ pentru $g_1 < g_2$, cînd $g_2 - g_1 = e$, şi $f = g_1 + e\,(J-1)$ pentru $g_1 > g_2$, cînd $g_1 - g_2 = e$, şi obţinem rezultatul final (14.41) pentru tranziţiile $J \to J-1$.

Pentru tranziţiile $J \to J$, componentele σ cele mai intense corespund unor tranziţii cu valori minime ale lui $|m|$, şi anume (vezi tabela 14.4):

tranziţiilor $1/2 \to -1/2$ şi $-1/2 \to 1/2$ pentru J semiîntregi,
tranziţiilor $1 \to 0$, $0 \to -1$ şi $-1 \to 0$, $0 \to 1$ pentru J întregi.

În conformitate cu (14.21), în primul caz găsim poziţiile componentelor:

$$\left.\begin{array}{l} \text{pentru } m = -\dfrac{1}{2}\left(\text{tranziţie } m+1 = \dfrac{1}{2} \to m = -\dfrac{1}{2}\right) \dfrac{1}{2}(g_1 + g_2), \\ \text{pentru } m = \dfrac{1}{2}\left(\text{(tranziţia } m-1 = -\dfrac{1}{2} \to m = \dfrac{1}{2}\right) - \dfrac{1}{2}\,(g_1 + g_2). \end{array}\right\} \quad (14.44)$$

Diferenţa acestor poziţii este

$$g_1 + g_2 = 2f. \quad (14.45)$$

De aici, considerînd că $g_1 > g_2$, găsim

$$g_1 + g_2 = (g_1 - g_2) + 2g_2 = e + 2g_2 = 2f,\ g_1 + g_2 = 2g_1 - (g_1 - g_2) = 2g_1 - e = 2f \quad (14.46)$$

şi obţinem rezultatul (14.41) pentru tranziţiile $J \to J$. Acelaşi rezultat se obţine şi în cel de-al doilea caz, dacă se ia distanţa dintre componentele $1 \to 0$ (poziţia g_1) şi $0 \to 1$ (poziţia g_2) sau distanţa dintre componentele $0 \to -1$ (poziţia g_2) şi $-1 \to 0$ (poziţia g_1) sau, în sfîrşit, distanţa dintre centrele perechilor $1 \to 0$, $0 \to -1$ şi $0 \to 1$, $-1 \to 0$ (vezi fig. 14.9).

Drept exemplu poate servi tabloul de despicare reprezentat în figura 14.6. Să presupunem că valorile J şi g nu se cunosc. Avem o distribuţie a intensităţilor pentru care cele mai intense sînt componenta π centrală şi componentele σ extreme din ambele grupe, adică cazul $J \to J-1$, $g_1 > g_2$. Numărul componentelor din fiecare grupă este $5 = 2J - 1$, de unde $J_1 = 3$, $J_2 = J - 1 = 2$. Distanţa dintre componentele vecine este $e = 0{,}667$, iar distanţa dintre componentele σ cele mai intense $2f = 5{,}666$. De aici, în conformitate cu (14.41) (rîndul doi),

$$g_1 = 2{,}833 - 2 \cdot 0{,}667 = 1{,}500;\ g_2 = 2{,}833 - 3 \cdot 0{,}667 = 0{,}833.$$

În cazul unui tablou de despicare nerezolvat complet nu se reuşeşte să se determine univoc toate mărimile J_1, J_2, g_1, g_2. Totuşi, şi în acest caz se pot trage o serie de concluzii cu privire la proprietăţile nivelelor care se combină. În afară de încadrarea tranziţiei, după carac-

terul distribuţiei intensităţilor, într-unul din cele trei tipuri fundamentale, se poate măsura distanţa $2f'_\sigma$ dintre centrele de greutate a două maxime nerezolvate care formează două grupe de componente σ. Pentru tranziţia de tipul $J \to J$, grupul de componente π dă şi el două maxime nerezolvate, ca urmare a faptului că pentru valori minime ale lui $|m|$ intensitatea este minimă

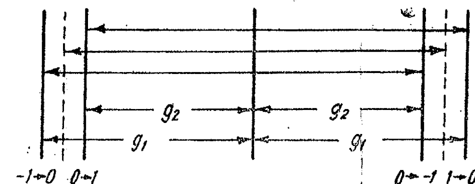


Fig. 14.9. — Distanţa dintre componentele tabloului de despicare pentru tranziţii $J \to J$ în cazul unui J întreg.

şi se formează un gol; distanţa $2f_\pi$ dintre centrele de greutate ale acestor maxime dă cel de-al doilea parametru, care caracterizează tranziţia dată, fapt care — în cazul unui J cunoscut — permite să se determine valorile g_1 şi g_2 [238].

§ 14.5. EFECTUL ZEEMAN ÎN CÎMPURI INTENSE ŞI INTERMEDIARE

În paragrafele anterioare am analizat în amănunt efectul Zeeman în cîmpuri slabe cînd mărimea despicării Zeeman este mult mai mică decît distanţa dintre nivele vecine de energie (vezi (14.9)). Să analizăm acum cazul cîmpului intens cînd, dimpotrivă, mărimea despicării Zeeman este mult mai mare decît această distanţă (vezi (14.10)).

Pentru momentele magnetice electronice ale atomului care ne interesează în capitolul de faţă (al căror ordin de mărime este μ_B şi pentru care au fost scrise condiţiile (14.9) şi (14.10)), cel mai important este cazul în care distanţa dintre nivelele vecine este determinată de structura de multipleţi. Cu alte cuvinte, cel mai important este cazul cuplajului normal, în care există nivele apropiate şi care formează termeni de multipleţi cu o despicare de multipleţi de ordinul a $\zeta\,(L, S)$, unde $\zeta\,(L, S)$ este factorul despicării de multipleţi (vezi § 9.5, mai ales p. 310). În cazul unei distanţe dintre nivelele vecine de ordinul a $\zeta\,(L, S)$, condiţiile (14.9) şi (14.10) capătă forma

$$\text{cîmp slab } \mu_B H \ll \zeta\,(L, S), \quad (14.47)$$

$$\text{cîmp intens } \mu_B H \gg \zeta\,(L, S). \quad (14.48)$$

În ultimul caz nu se mai poate vorbi despre o despicare independentă a fiecărui nivel al termenului de multipleţi dat; se obţine un tablou de despicare comun pentru toate nivelele. Ca urmare, într-un cîmp foarte intens se observă, în locul unui efect Zeeman complex pentru fiecare linie a multipletului, un triplet Zeeman pentru întregul multiplet luat în ansamblu,

cu o despicare normală $\mu_B H$. Acest fenomen, descoperit pentru prima oară de către Paschen şi Back în 1912 [174], [16], a căpătat denumirea de *efect Paschen-Back*. El are loc în cîmpuri magnetice destul de intense în cazul atomilor uşori, la care factorul despicării de multipleţi ζ este mic şi poate fi satisfăcută condiţia (14.48).

Efectul Paschen-Back se explică uşor pe baza reprezentărilor intuitive cu privire la precesia momentelor magnetice; rezultatele ce se obţin coincid cu rezultatele teoriei riguroase, bazată pe mecanica cuantică.

Din punct de vedere fizic, condiţia (14.48) înseamnă că energiile suplimentare $-(\boldsymbol{\mu}_L\mathbf{H})$ şi $-(\boldsymbol{\mu}_S\mathbf{H})$ ale momentelor magnetice orbital şi de spin într-un cîmp magnetic de ordinul a $\mu_B H$ sînt mult mai mari decît energiile interacţiunii spin-orbită

$$A\,(\mathbf{LS}) = \zeta\,(L, S)\,(\mathbf{LS}) \quad [\text{vezi } (9.35)].$$

Conform reprezentărilor intuitive, vitezele unghiulare ale precesiei

$$\omega_L = -\gamma_L H = -\frac{\mu_L}{M_p^{(\text{orb})}} H, \quad \omega_S = -\gamma_S H = -\frac{\mu_S}{M_p^{(\text{spin})}} H \tag{14.49}$$

(vezi (2.59), (2.45) şi (2.54)) momentelor orbital şi de spin **L** şi **S** în jurul direcţiei cîmpului devin mult mai mari decît viteza unghiulară a precesiei lor comune în jurul direcţiei momentului total J (vezi fig. 2.8 *c*, p. 73, $J_1 = L$, $J_2 = S$). Ca urmare, cîmpul magnetic rupe cuplajul (L, S) şi fiecare din vectorii **L** şi **S** efectuează cîte o precesie în jurul direcţiei cîmpului magnetic în mod independent, dînd proiecţiile cuantificate m_L şi m_S pe această direcţie. În felul acesta, în timp ce într-un cîmp slab în jurul direcţiei lui efectuează o mişcare de precesie momentul total **J** (fig. 14.10 *a*: viteza unghiulară a precesiei $\omega_J = -\gamma H = -\dfrac{\mu_J}{M_p^{(\text{tot})}} H$ este mult mai mică decît viteza unghiulară a precesiei **L** şi **S** în jurul lui J), într-un cîmp intens în jurul acestei direcţii efectuează mişcări de precesie momentele **L** şi **S** fiecare în parte (fig. 14.10 *b*). În ultimul caz, numărul cuantic **J** îşi pierde în general sensul, momentul total **J** al atomului nu se păstrează, starea sistemului se caracterizează prin numerele cuantice L, m_L şi S, m_S.

Pentru energia suplimentară în cîmp magnetic, pentru L şi S în parte sînt valabile formulele (14.3) şi (14.4), care pot fi scrise sub forma

$$\text{pentru } L \qquad \Delta E_{m_L} = \mu_B H m_L, \tag{14.50}$$

$$\text{pentru } S \qquad \Delta E_{m_S} = 2\mu_B H m_S. \tag{14.51}$$

Energia suplimentară totală în cîmp magnetic este

$$\Delta E_{m_L, m_S} = \Delta E_{m_L} + \Delta E_{m_S} = \mu_B H\,(m_L + 2m_S). \tag{14.52}$$

Dat fiind că m_L este totdeauna întreg, de asemenea şi $2m_S$ (chiar în cazul unui m_S semiîntreg), se obţin subnivelele, distanţele dintre ele fiind multipli întregi ai despicării normale $\mu_B H$.

Formula (14.52) poate fi obţinută direct pe calea mecanicii cuantice dacă se porneşte de la forma operatorului energiei suplimentare în cîmp magnetic (vezi (14.11) şi (14.32)). În cazul în care interacţiunea spin-orbită $A\,(\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}})$ poate fi considerată mică în comparaţie cu operatorul

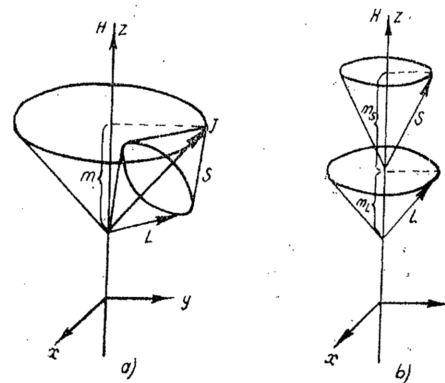


Fig. 14.10. — Precesia momentelor: *a* — în cîmp slab; *b* — în cîmp intens.

$\hat{V} = \mu_B H\,(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$, proiecţiile lui L şi S pe direcţia cîmpului trebuie cuantificate separat, valoarea proprie a operatorului $\hat{L}_z$ este egală cu m_L, valoarea proprie a operatorului $\hat{S}_z$ este egală cu m_S, iar valoarea medie a operatorului $\hat{V}$, în starea cu L, m_L şi S, m_S coincide cu valoarea lui proprie, şi anume (vezi (14.12) — (14.15)):

$$\begin{aligned}\overline{\hat{V}} &= \int \psi^*_{\alpha L m_L S m_S}\,\mu_B H\,(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)\,\psi_{\alpha L m_L S m_S}\,\mathrm{d}x = \\ &= \mu_B H \int \psi^*_{\alpha L m_L S m_S}\,(m_L + 2m_S)\,\psi_{\alpha L m_L S m_S}\,\mathrm{d}x = \mu_B H\,(m_L + 2m_S).\end{aligned} \tag{14.53}$$

Pentru numerele cuantice m_L şi m_S, în cazul unei radiaţii de dipol obişnuite, sînt valabile regulile de selecţie

$$\Delta m_L = 0, \pm 1 \tag{14.54}$$

şi

$$\Delta m_S = 0. \tag{14.55}$$

Aceste reguli de selecţie reprezintă un caz particular al regulilor de selecţie generale (4.157); pentru numărul cuantic magnetic de spin m_S sînt interzise în plus şi tranziţiile $\Delta m_S = \pm 1$, permise în cazul general.

Acest lucru este legat de faptul că momentul electric de dipol **P** al atomului depinde doar de coordonate spaţiale (vezi (4.33)). Scriind funcţia de undă ψ_{m_L, m_S} sub forma

$$\psi_{m_L, m_S}(y, \sigma) = \psi_{m_L}(y)\, \psi_{m_S}(\sigma), \tag{14.56}$$

unde $\psi_{m_L}(y)$ este o funcţie de coordonatele spaţiale y, iar $\psi_{m_S}(\sigma)$ o funcţie de coordonata de spin σ, pentru elementul de matrice al momentului de dipol obţinem expresia

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{m_L m_S,\, m'_L m'_S} &= \sum_{\sigma} \int \psi^*_{m_L m_S}(y, \sigma)\, \mathbf{P}(y)\, \psi_{m'_L m'_S}(y, \sigma)\, dy = \\ &= \int \psi^*_{m_L}(y)\, \mathbf{P}(y)\, \psi_{m'_L}(y)\, dy \sum_{\sigma} \psi^*_{m_S}(\sigma)\, \psi_{m'_S}(\sigma), \end{aligned} \tag{14.57}$$

care se anulează ca urmare a ortogonalităţii funcţiilor $\psi_{m_S}(\sigma)$ şi $\psi_{m'_S}(\sigma)$ dacă $m_S \neq m'_S$, ceea ce şi dă regula de selecţie (14.55). Menţionăm că deducerea de mai sus este valabilă şi în cazul unui cîmp suficient de intens, cînd neglijînd interacţiunea spin-orbită, funcţia de undă se poate prezenta sub forma (14.56).

În virtutea regulilor de selecţie (14.56) şi (14.55) într-un cîmp intens, cu ocazia tranziţiei între ansamblurile nivelelor a doi termeni de multipleţi, se obţine componenta π nedeplasată (pentru $\Delta m_L = \Delta m_S = 0$) şi două componente σ deplasate, dispuse simetric (pentru $\Delta m_L = \pm 1$, $\Delta m_S = 0$), adică se obţine un triplet Zeeman cu o despicare normală $\mu_B H$. În felul acesta, într-un cîmp intens trebuie să se observe un efect Zeeman simplu cu o despicare normală.

În partea dreaptă a figurii 14.11 este arătată, pentru cazul particular al tranziţiei dintre subnivelele termenului ^2P ($L = 1$, $S = 1/2$) şi subnivelele termenului ^2S ($L = 0$, $S = 1/2$), schema tranziţiilor şi tabloul de despicare obţinut. Pentru fiecare subnivel sînt indicate valorile m_L, m_S, cum şi valorile sumei lor $m = m_L + m_S$. În cazul unor valori date ale lui m_L şi m_S, energia suplimentară în cîmp magnetic se determină cu ajutorul formulei (14.52). Menţionăm că pentru termenul ^2P $\Delta E_{m_L m_S} = 0$ atît pentru $m_L = 1$, $m_S = -1/2$, cît şi pentru $m_L = 1$, $m_S = 1/2$.

Tabloul de despicare analizat se obţine atunci cînd se poate neglija complet interacţiunea spin-orbită. Dacă această interacţiune se ia în considerare ca o corecţie la condiţia (14.48), atunci mărimea ei se poate uşor determina, ea fiind

$$\Delta E'_{m_L m_S} = \zeta(L, S)\, m_L m_S. \tag{14.58}$$

Adunînd (14.58) cu (14.52), obţinem energia suplimentară totală într-un cîmp magnetic intens

$$\Delta E_{m_L m_S} = \mu_B H (m_L + 2m_S) + \zeta(L, S)\, m_L m_S. \tag{14.59}$$

Formula (14.58) se obţine cu uşurinţă pornind de la expresia energiei de interacţiune spin-orbită

$$A\,(\mathbf{LS}) = \zeta(L, S)\,(\mathbf{LS}) = \zeta(L, S)\, LS \cos(\mathbf{L}, \mathbf{S}). \tag{14.60}$$

În timp ce într-un cîmp slab $(\mathbf{L}, \mathbf{S})$ are o valoare perfect determinată $1/2\,[J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)]$ (vezi (2.86) şi (9.35)), într-un cîmp intens, cînd **L** şi **S** efectuează mişcări de precesie în mod independent, trebuie luată valoarea medie $\overline{(\mathbf{LS})} = LS\, \overline{\cos(\mathbf{L}, \mathbf{S})}$. Cosinusul unghiului dintre vectorii **L** şi **S** se poate scrie sub forma (vezi fig. 14.10 *b*)

$$\cos(\mathbf{L}, \mathbf{S}) = \cos(x, \mathbf{L}) \cos(x, \mathbf{S}) + \cos(y, \mathbf{L}) \cos(y, \mathbf{S}) + \cos(z, \mathbf{L}) \cos(z, \mathbf{S}).$$

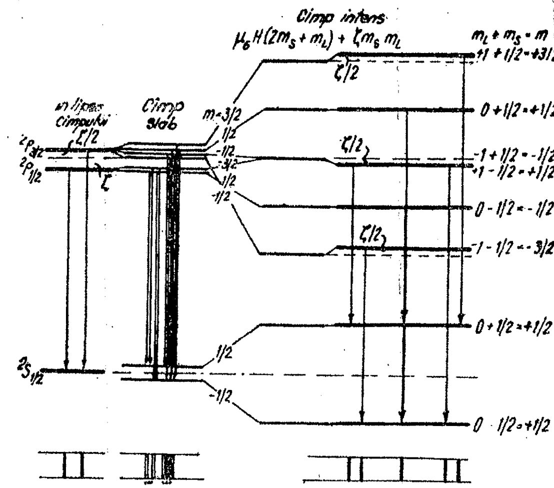


Fig. 14.11 — Comparaţie între despicările în cîmp slab şi în cîmp intens în cazul tranziţiei $^2P - {}^2S$.

Cu ocazia medierii acestei expresii, valoarea medie a primilor doi termeni din membrul drept este nulă (unghiurile lui (**L** şi **S**) cu axa x şi cu axa y variază independent), iar în cel de-al treilea termen $\cos(z, \mathbf{L}) = \dfrac{m_L}{L}$, $\cos(z, \mathbf{S}) = \dfrac{m_S}{S}$ şi prin urmare,

$$\zeta(L, S)\, \overline{(\mathbf{LS})} = \zeta(L, S)\, LS\, \overline{\cos(\mathbf{L}, \mathbf{S})} = \zeta(L, S)\, LS \frac{m_L}{L} \frac{m_S}{S} = \zeta(L, S)\, m_L m_S,$$

adică obţinem expresia (14.58).

Luarea în considerare a celui de-al doilea termen din (14.59), condiţionat de interacţiunea spin-orbită, conduce la aceea că subnivelele cu diverse valori m_L, m_S nu sînt echidistante, ci tabloul de despicare corespunzător tranziţiilor între subnivelele a doi termeni se va apropia doar de tripletul Zeeman, deosebindu-se de el prin existenţa unei structuri la diversele componente ale tripletului.

De exemplu, în cazul considerat al tranziţiei $^2P - {}^2S$ (fig. 14.11), pentru termenul ^2P termenul $\zeta(^2P)\, m_L m_S$ dă pentru subnivelele $m_L = -1$, $m_S = -1/2$ şi $m_L = 1$, $m_S = 1/2$ corecţia $1/2\, \zeta(^2P)$ şi pentru nivelele suprapuse $m_L = -1$, $m_S = 1/2$ şi $m_L = 1$, $m_S = -\dfrac{1}{2}$ corecţia $-1/2\, \zeta(^2P)$; subnivelele $m_L = 0$, $m_S = -1/2$ şi $m_L = 0$, $m_S = 1/2$ îşi păstrează poziţia.

Componenta π îşi păstrează poziţia în tabloul de despicare, iar componentele σ sînt duble, cu o despicare egală cu $\zeta\,(^2P)$. Deplasarea subnivelelor şi despicarea componentelor σ sînt arătate în partea dreaptă a figurii 14.11. Un asemenea tablou se observă pentru primul termen al seriei principale Li, care în lipsa cîmpului magnetic reprezintă un dublet $2s\ ^2S_{1/2} - 2p\ ^2P_{1/2,\ 3/2}$ cu o despicare de 0,34 cm^{-1} (vezi tabela 8.7, p. 271), egal, în conformitate cu (8.29), cu $3/2\ \zeta_{^2P} = 3/2\ \zeta\,(^2P)$, de unde $\zeta(^2P) = 0{,}23\ cm^{-1}$. Într-un cîmp magnetic de 20 000 de gauss, în conformitate cu (14.6), distanţa $2\mu_\beta H$ dintre componentele σ este $2 \cdot 0{,}934\ cm^{-1} = 1{,}87\ cm^{-1}$; despicarea acestor componente este $\zeta\,(^2P) = 0{,}23\ cm^{-1}$.

Pînă în prezent am considerat separat efectul Zeeman în cîmpuri slabe şi separat efectul Zeeman în cîmpuri intense. Cu ocazia creşterii treptate a cîmpului magnetic are loc şi o modificare treptată a tabloului de despicare a nivelelor şi a liniilor spectrale: trecerea de la efectul Zeeman în cîmpuri slabe la efectul Zeeman în cîmpuri intense. Mărimea despicării Zeeman în cîmpuri *intermediare* sau *medii*, de trecere între cîmpurile slabe şi cele intense, e de acelaşi ordin de mărime ca şi despicarea de multipleţi

$$\mu_B H \sim \zeta\,(L, S), \tag{14.61}$$

şi aceasta complică mult tabloul de despicare. Distanţele dintre componente nu mai variază proporţional cu cîmpul magnetic şi diversele componente se comportă în mod diferit. Un calcul complet al despicării termenilor este complicat şi conduce la formule greoaie; totuşi, un tablou calitativ pentru cîmpuri intermediare se poate obţine şi fără calcul, pe calea comparării subnivelelor Zeeman corespunzătoare cu cele două cazuri-limită: cîmp slab şi cîmp intens.

Aşa cum am văzut cu ocazia trecerii de la un cîmp slab la unul intens, momentul mecanic total **J** nu se păstrează (vezi p. 468); totuşi, proiecţia totală a momentelor mecanice ale atomului pe direcţia cîmpului rămîne constantă şi îşi păstrează valoarea m. Într-un cîmp slab, această proiecţie $m = m_J$, unde m_J ia $2J + 1$ valori ($m_J = J, J-1, \ldots, -J$) pentru un nivel cu J dat. Într-un cîmp intens, proiecţia totală este egală cu suma proiecţiilor m_L şi m_S ale momentelor **L** şi **S**:

$$m = m_L + m_S, \tag{14.62}$$

unde $m_L = L, L-1, \ldots, -L$ şi $m_S = S, S-1, \ldots, -S$. Pentru un termen dat, numărul subnivelelor pentru un cîmp slab şi unul intens, egal cu numărul $(2L+1)\,(2S+1)$ de stări independente (vezi p. 59), este acelaşi. În acelaşi timp, pentru fiecare nivel se păstrează valoarea lui m.

Păstrarea valorii proiecţiei totale este legată de simetria axială a cîmpului magnetic omogen (vezi p. 75). În cazul existenţei simetriei axiale, această proiecţie se cuantifică independent de intensitatea cîmpului magnetic. Operatorul $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$ al proiecţiei totale a momentelor mecanice coincide cu operatorul unei rotaţii infinit mici în jurul direcţiei cîmpului.

Pentru a se putea face o corespondenţă între subnivele în cîmp slab şi în cîmp intens, cunoaşterea valorilor lui m nu este suficientă. Efectuarea univocă a corespondenţei reuşeşte dacă pe lîngă conservarea lui m se ţine seama şi de regula conform căreia diversele subnivele cu aceeaşi valoare a lui m nu trebuie să se intersecteze cînd se trece de la un cîmp slab la unul intens. Regula în cauză reprezintă un caz particular al *regulii generale de neintersectare a nivelelor*. Conform acestei reguli, stabilită de către Wigner şi Neumann [203], dacă cu ocazia tranziţiei de la un caz-limită la celălalt se păstrează anumite numere cuantice, nivelele cu acelaşi ansamblu de asemenea numere cuantice nu se pot intersecta.

Ţinînd seama de păstrarea lui m şi de regula de neintersectare, compararea subnivelelor corespunzătoare unui cîmp slab cu cele corespunzătoare unui cîmp intens se poate face cu uşurinţă.

O asemenea comparare este arătată în figura 14.11 pentru cazul termenului ^2P. În cîmp slab, nivelul $^2P_{1/2}$ se despică în două subnivele cu $m = m_J = 1/2,\ -1/2$, iar nivelul $^2P_{3/2}$ în patru subnivele cu $m = m_J = 3/2,\ 1/2, -1/2,\ -3/2$; în total se obţin $(2L+1)\,(2S+1) = 3 \cdot 2 = 6$ subnivele. În cîmp intens se obţin de asemenea şase subnivele pe care le-am analizat mai înainte şi dintre care două ($m_L = 1$, $m_S = -1/2$ şi $m_L = -1$, $m_S = 1/2$) coincid. Subnivelul inferior cu $m_J = -1/2$ se transformă în subnivelul cu $m_L = 0$, $m_S = -1/2$, iar subnivelul superior cu $m_J = -1/2$ în subnivelul cu $m_L = -1$, $m_S = +1/2$, deoarece nu trebuie să aibă loc intersectarea acestor subnivele în cîmpuri intermediare. În mod analog, subnivelul inferior $m_J = 1/2$ se transformă în subnivelul $m_L = 1$, $m_S = -1/2$, iar subnivelul superior $m_J = 1/2$ în subnivelul $m_L = 0$, $m_S = 1/2$. În sfîrşit, subnivelele $m_J = -3/2$ şi $m_J = 3/2$ se transformă în subnivelele $m_L = -1$, $m_S = -1/2$ şi, respectiv, $m_L = 1$, $m_S = 1/2$. În figura 14.11, aşezarea nivelelor s-a făcut ţinîndu-se seama de factorul de despicare de multipleţi ζ, dat de (14.59).

În alte cazuri, confruntarea se face în mod analog. Se poate urmări şi modificarea tabloului de despicare al liniilor spectrale cu ocazia trecerii de la un cîmp slab la unul intens, lucru asupra căruia aici nu ne vom opri.

Analiza noastră s-a referit la cazul cuplajului normal. În mod analog poate fi analizat şi cazul ruperii cuplajului (j, j) într-un cîmp magnetic intens sau în general al ruperii cuplajului oricăror doi vectori $\mathbf{J}_1$ şi $\mathbf{J}_2$, care dau un vector rezultant $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$. Energia suplimentară într-un cîmp magnetic intens, care determină ruperea cuplajului (J_1, J_2), are o formă analogă cu (14.52) (vezi (14.8)):

$$\Delta E_{m_1 m_2} = \mu_B H\,(g_1 m_1 + g_2 m_2). \tag{14.63}$$

Spre deosebire de (14.52) însă, distanţele dintre subnivelele care se obţin nu sînt, în general, multipli întregi ai despicării normale $\mu_B H$ şi, cu ocazia tranziţiilor, nu se obţin tripleţi Zeeman cu despicare normală.

Ruperea cuplajului diverselor momente se poate produce în cîteva etape. De exemplu, pentru termenii de tripleţi ai configuraţiilor bielectronice se rupe mai întîi cuplajul dintre L şi S, aşa cum s-a descris mai sus, iar apoi, în cîmpuri suficient de intense, cuplajul dintre l_1 şi l_2 şi dintre s_1 şi s_2 (efectul Paschen-Back complet).

Practic vorbind, efectul Zeeman în cîmpuri intense şi medii se observă în cazul atomilor uşori, cum şi în cazul termenilor superiori ai atomilor grei, adică în cazurile cînd despicările condiţionate de interacţiunea spin-orbită nu sînt prea mari şi nu depăşesc cîţiva cm^{-1}.

În încheierea paragrafului de faţă vom menţiona că cu ocazia confruntării despicărilor nivelelor de energie în cîmpuri magnetice de intensităţi diferite pot fi stabilite reguli de sumă utile pentru grupuri de subnivele cu o valoare dată a numărului cuantic m care-şi păstrează sensul în cîmp magnetic, şi anume regula sumelor pentru factorii g şi regula sumelor pentru mărimile despicărilor (vezi [13], p. 241).

§ 14.6. CARACTERISTICILE GENERALE ALE REZONANŢEI MAGNETICE

Să analizăm acum rezonanţa magnetică, adică tranziţiile forţate dintre subnivelele de despicare Zeeman (vezi p. 439). În paragraful de faţă vom da o caracterizare generală a rezonanţei magnetice, valabilă atît pentru rezonanţa magnetică electronică, condiţionată de momentele magnetice electronice, cît şi pentru rezonanţa magnetică nucleară, condiţionată de momentele nucleare, şi rezonanţa magnetică de rotaţie, condiţionată de momentele magnetice de rotaţie *.

Tranziţia între două subnivele Zeeman cu aceeaşi paritate şi aparţinînd unui nivel cu o valoare dată a lui J este posibilă, conform regulii de selecţie (4.154), numai în cazul radiaţiilor magnetice de dipol şi de cvadripol. În regiunea radiofrecvenţelor însă, probabilitatea tranziţiilor de cvadripol este foarte mică în comparaţie cu cele magnetice de dipol (probabilitatea tranziţiilor de cvadripol descreşte cu frecvenţa mult mai rapid (cu factorul ν^2)) şi trebuie avute în vedere doar tranziţiile magnetice de dipol a căror probabilitate este determinată de către momentele magnetice ale tranziţiilor în cauză (vezi (4.73)). Într-adevăr, în conformitate cu (4.85), raportul dintre probabilităţile tranziţiilor de cvadripol şi cele ale tranziţiilor magnetice de dipol, ca ordin de mărime, este

$$\frac{A^{(\text{cvadr})}}{A^{(\text{magn})}} = \frac{B^{(\text{cvadr})}}{B^{(\text{magn})}} = 3\left(\frac{\nu}{c}\right)^2 \frac{|Q|^2}{|\mu|^2}. \qquad (14.64)$$

Pentru o lungime de undă $\lambda = 1$ cm $\left(\frac{\nu}{c} = 1 \text{ cm}^{-1}\right)$ şi luînd $Q \approx ea^2 \approx 5 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-16} = 5 \cdot 10^{-26}$, $\mu \approx \mu_B \approx 10^{-20}$, găsim că raportul ε, ca ordin de mărime, este 10^{-10}, adică foarte mic.

În felul acesta, tranziţiile dintre subnivelele de despicare Zeeman sînt condiţionate de radiaţia magnetică de dipol.

Este important de subliniat că probabilităţile tranziţiilor spontane dintre subnivelele Zeeman sînt neglijabile şi, în consecinţă, nu are loc emisia spontană. Acest lucru este în general caracteristic pentru tranziţiile însoţite de emiterea unor radiaţii în domeniul radiofrecvenţelor; emisia

* Rezonanţa magnetică condiţionată de momentele nucleare va fi discutată în capitolul 16 (p. 511), iar cea condiţionată de momentele de rotaţie în capitolul 19 (p. 674).

spontană în condiţii obişnuite nu are loc, ea putînd fi observată doar în condiţii cu totul speciale *. În domeniul radiofrecvenţelor, de regulă, se observă tranziţii forţate: absorbţia şi emisia forţată; cazul particular al tranziţiilor forţate în domeniul radiofrecvenţelor constituie rezonanţa magnetică.

Evaluarea probabilităţilor tranziţiilor spontane dintre subnivelele de despicare Zeeman se poate face cu uşurinţă pornind de la formula radiaţiei

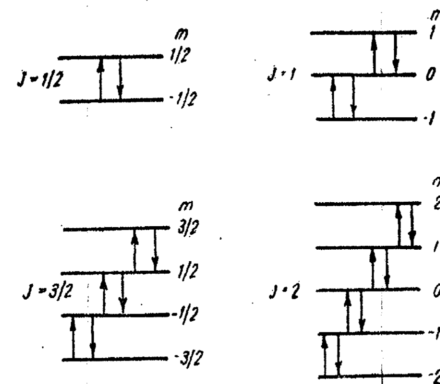


Fig. 14.12. — Tranziţii între subnivele vecine ale despicării Zeeman.

magnetice de dipol (vezi (4.85)), $A^{(\text{magn})} = 3 \cdot 10^{29}\left(\frac{\nu}{c}\right)^3 |\mu|^2$. În cazul unei despicări condiţionate de momentele magnetice electronice de ordinul de mărime al magnetonului lui Bohr $\mu_B \approx 10^{-20}$ erg/gauss (vezi (2.47)), luînd $\lambda = 4$ cm, obţinem $\frac{\nu}{c} = 0{,}25$ cm^{-1} (ceea ce corespunde unui cîmp magnetic $H \approx 5\,000$ de gauss, vezi p. 443), $A^{(\text{magn})} \approx 3 \cdot 10^{29} \cdot 0{,}25^3 \cdot 10^{-40}$ s$^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-13}$ s^{-1}, adică valoarea $A^{(\text{magn})}$ este foarte mică. $A^{(\text{magn})}$ este şi mai mic pentru tranziţii condiţionate de momentele nucleare şi cele de rotaţie, care au ordinul de mărime egal cu cel al magnetonului nuclear.

În conformitate cu regula de selecţie (4.157), în cazul radiaţiei magnetice de dipol, ca şi în cazul radiaţiei obişnuite electrice de dipol, sînt posibile tranziţii însoţite de variaţia numărului cuantic magnetic m cel mult cu unitatea, adică $|\Delta m| \leqslant 1$.

În virtutea acestei reguli de selecţie sînt permise tranziţiile numai dintre subnivele vecine ale despicării Zeeman, aşa cum se arată în figura

* Asemenea condiţii sînt realizate în cazul radioemisiei cosmice; vezi mai jos, capitolul 16, p. 522.

14.12, pentru valorile lui J cuprinse între 1/2 şi 2. Tranziţiile de jos în sus corespund absorbţiei, tranziţiile de sus în jos — emisiei forţate. Tranziţiilor însoţite de o variaţie a lui m cu unitatea, $\Delta m = \pm 1$, le corespund oscilaţii circulare într-un plan xy perpendicular pe direcţia cîmpului magnetic constant care determină despicarea Zeeman (vezi p. 446). Asemenea tranziţii pot fi provocate de un cîmp magnetic alternativ cu o frecvenţă de rezonanţă $\nu = \frac{1}{h} \mid E_m - E_{m+1} \mid$, perpendicular pe cîmpul magnetic constant. Aşadar, *rezonanţa magnetică are loc sub acţiunea unui cîmp magnetic alternativ cu frecvenţa*

$$\nu = \frac{1}{h} \mid E_m - E_{m\pm1} \mid, \tag{14.65}$$

perpendicular pe cîmpul magnetic constant.

În conformitate cu formulele generale (4.172), cu ocazia tranziţiilor $\Delta m = m_1 - m_2 = \pm 1$ sînt diferite de zero numai elementele de matrice $A_x \pm iA_y$ ale componentelor vectorului. În cazul radiaţiei magnetice de dipol trebuie considerate elementele de matrice ale momentului magnetic. Dacă elementele de matrice

$$(m_1 \mid \mu_x \pm i\mu_y \mid m_2) = \int \psi^*_{m_1} (\varphi) (\mu_x \pm i\mu_y) \psi_{m_2} (\varphi) \, d\varphi \tag{14.66}$$

sînt diferite de zero (vezi (4.175) şi urm.), pentru $m_1 = m_2 \pm 1$ aceasta înseamnă, din punct de vedere al reprezentărilor intuitive, că acestor tranziţii le corespund oscilatori magnetici circulari într-un plan xy şi a căror frecvenţă este (14.65). Oscilaţiile unor asemenea oscilatori pot fi excitate de către un cîmp magnetic avînd aceeaşi frecvenţă şi situat în planul xy.

Trebuie semnalat în mod special că tranziţiile considerate, fiind tranziţii *magnetice* de dipol, au loc sub acţiunea unui cîmp *magnetic* alternativ, în timp ce tranziţiile obişnuite electrice de dipol au loc sub acţiunea unui cîmp electric alternativ.

Dat fiind că frecvenţa tranziţiei dintre subnivelele vecine de despicare Zeeman coincide cu frecvenţa de precesie a momentului magnetic în jurul direcţiei cîmpului magnetic constant **H**, lucru care s-a subliniat mai înainte (vezi p. 452), condiţia rezonanţei magnetice este ca frecvenţa cîmpului magnetic alternativ, perpendicular pe cîmpul magnetic continuu, să coincidă cu frecvenţa precesiei.

Din punct de vedere pur clasic, de rotaţia componentei momentului magnetic $\mu_\perp$, perpendiculară pe axa precesiei, adică pe direcţia lui **H**, este legată emiterea unei frecvenţe egale cu frecvenţa precesiei. Utilizînd reprezentări intuitive cum şi principiul de corespondenţă, se poate înţelege şi modificarea cu ocazia tranziţiei forţate a mărimii proiecţiei momentului magnetic pe direcţia lui **H**. În acest scop vom urmări acţiunea cîmpului magnetic perpendicular $\mathbf{H}_\nu$ asupra momentului magnetic într-un sistem de coordonate mobil care efectuează o mişcare de precesie în jurul direcţiei **H** cu o viteză unghiulară $\omega = -\gamma \mathbf{H}$ (fig. 14.13 *a*). Aşa cum am văzut în capitolul 2 (p. 68), variaţia $\left(\frac{d\mathbf{M}_p}{dt}\right)_{rot}$ a momentului mecanic într-un asemenea sistem, în lipsa unei alte interacţiuni, în afară de cîmpul **H** este nulă. În cazul existenţei cîmpului perpendicular $\mathbf{H}_\nu$, care creează un moment suplimentar al forţei $[\mu, \mathbf{H}_\nu] = [\gamma\mathbf{M}_p, \mathbf{H}_\nu]$, obţinem

$$\left(\frac{d\mathbf{M}_p}{dt}\right)_{rot} = [\gamma \mathbf{M}_p, \mathbf{H}]. \tag{14.67}$$

Putem descompune cîmpul alternativ $\mathbf{H}_\nu$ de frecvenţă $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ în două cîmpuri magnetice $\mathbf{H}'_\nu$ şi $\mathbf{H}''_\nu$ cu aceeaşi frecvenţă şi care se rotesc în sensuri opuse cu vitezele unghiulare ω şi

$-\omega$ *. Cîmpul $\mathbf{H}'_\nu$, rotindu-se cu viteza unghiulară ω, este constant faţă de un sistem mobil, iar momentul magnetic efectuează o precesie în jurul direcţiei $\mathbf{H}'_\nu$ (vezi fig. 14.13*b*) şi, prin urmare, îşi schimbă orientarea faţă de cîmpul H, adică se schimbă μ_z. Variaţiei lente a orientării momentului magnetic din teoria clasică îi corespunde în teoria cuantică variaţia în salt a acestei orientări şi a proiecţiei μ_z. În particular, în cazul unei orientări iniţiale paralele cu H, momentul

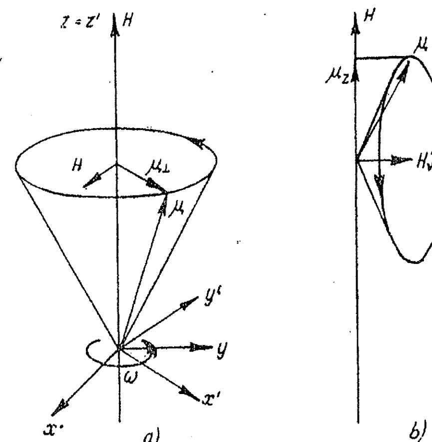


Fig. 14.13. — Acţiunea unui cîmp magnetic transversal asupra momentului magnetic ce efectuează precesia : *a* — precesie în jurul cîmpului **H** ; *b* — precesie suplimentară în jurul cîmpului $\mathbf{H}'_\nu$.

magnetic se schimbă treptat, pentru a lua o orientare antiparalelă. Pentru momentul de spin al electronului ($s = 1/2$) corespunde tranziţia cuantică de pe subnivelul $m_s = 1/2$ pe subnivelul $m_s = -1/2$.

Există două moduri diferite de observare a rezonanţei magnetice: măsurarea acţiunii radiaţiei asupra unui fascicul molecular şi măsurarea absorbţiei radiaţiei de către substanţă.

---

* De exemplu, oscilaţia după axa x, $H_x = H_0 \cos \omega t$ poate fi descompusă în felul următor, adăugînd un cîmp nul după direcţia axei y:

$$H_x + iH_y = H_x + i \cdot 0 = \left(\frac{H_0}{2} \cos \omega t + \frac{H_0}{2} \cos \omega t\right) + i\left(\frac{H_0}{2} \sin \omega t - \frac{H_0}{2} \sin \omega t\right) =$$

$$= \frac{H_0}{2} (\cos \omega t + i \sin \omega t) + \frac{H_0}{2} (\cos \omega t - i \sin \omega t) = \frac{H_0}{2} e^{i\omega t} + \frac{H_0}{2} e^{-i\omega t}.$$

Primul termen reprezintă cîmpul magnetic ce se roteşte dinspre axa x înspre axa y cu o viteză unghiulară ω, iar cel de-al doilea termen un cîmp magnetic ce se roteşte dinspre axa y înspre axa x cu o viteză unghiulară $-\omega$.

Primul procedeu constă în aceea că fasciculul de particule studiate (care au un moment magnetic), deviat într-un anumit mod în cîmpuri magnetice constante (cîmpuri care în acest scop se fac neomogene) şi care ajunge într-un receptor înregistrator de particule, este supus acţiunii unei radiaţii din domeniul radiofrecvenţelor. Dacă sub acţiunea cîmpului magnetic al radiaţiei se produc tranziţii între subnivelele de despicare Zeeman, fapt

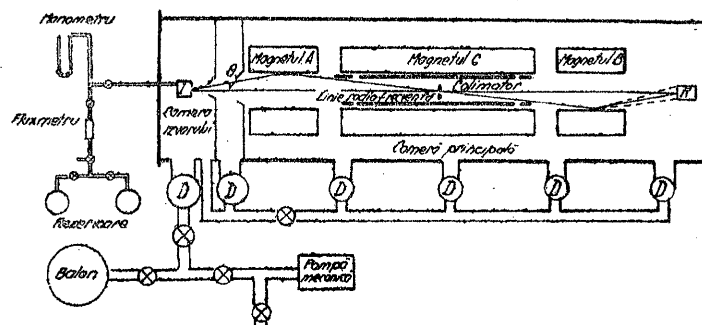


Fig. 14.14. — Schema instalaţiei pentru studiul rezonanţei magnetice în fascicule moleculare: I — izvor; R — receptor; D — pompe de difuziune.

care are loc în cazul rezonanţei, adică în cazul coincidenţei dintre frecvenţa cîmpului radiaţiei şi frecvenţa tranziţiei, atunci particulele avînd o proiecţie a momentului magnetic modificată ca urmare a tranziţiei deviază altfel şi nu mai ating receptorul. În felul acesta se măsoară slăbirea intensităţii fasciculului de particule urmărite la frecvenţele de rezonanţă.

În figura 14.14 este prezentată o schemă tipică de instalaţie pentru studiul rezonanţei magnetice în fascicule moleculare [42]. Fasciculul de particule, provenit din izvorul I, traversează cîmpurile magnetice constante neomogene A şi B (care deviază particulele în sensuri opuse şi realizează focalizarea fasciculului), ajungînd la receptorul R. Între magneţii A şi B şi magnetul C se creează un cîmp omogen constant şi în acelaşi timp un cîmp magnetic perpendicular alternativ (cu o frecvenţă din domeniul radiofrecvenţelor — cîmpul radiaţiei), care determină tranziţiile. Atunci cînd frecvenţa cîmpului alternativ nu coincide cu frecvenţa tranziţiilor, la receptor ajunge un flux bine determinat de particule; în cazul în care frecvenţele coincid, toate particulele pentru care proiecţia momentului magnetic s-a schimbat ca urmare a tranziţiilor dintre subnivelele de despicare Zeeman sînt deviate în alt mod de către cel de-al doilea cîmp neomogen B şi nu ajung la receptor.

Este important că modificarea intensităţii fasciculului este proporţională cu numărul total al proceselor de tranziţie de pe subnivelele iniţiale, egal cu suma tuturor proceselor de absorbţie şi a tuturor proceselor de emisie forţată. De exemplu, în cazul despicării în cîmp magnetic a nivelului cu

$J = 1$ (vezi fig. 14.12), variaţia intensităţii fasciculului se face atît pe seama tranziţiilor $-1 \to 0$ şi $0 \to 1$ (absorbţie), cît şi pe seama tranziţiilor $0 \to -1$ şi $1 \to 0$ (emisie). În cazul de faţă, probabilităţile tuturor acestor tranziţii sînt aceleaşi.

Proprietăţile relative ale tranziţiilor sînt date de formulele din tabela 14.1 (p. 450) pentru cazul $J \to J$ şi $m \pm 1 \to m$, care sînt valabile şi pentru tranziţiile dintre subnivelele aceluiaşi nivel. De aceea în cazuri concrete putem utiliza tabela 14.4.

Metoda rezonanţei magnetice în fascicule moleculare este extrem de sensibilă şi permite să se atingă grade de precizie foarte mari. Avantajul important al metodei constă în aceea că se studiază acţiunea unui cîmp de foarte înaltă frecvenţă asupra particulelor libere. Din punct de vedere experimental însă, metoda este destul de dificilă, deoarece experienţele cu fascicule moleculare, mai ales în cîmpuri magnetice, sînt greoaie, în particular fiind necesară o tehnică de vid aparte.

O a doua metodă de observare a rezonanţei magnetice constă în măsurarea absorbţiei radiofrecvenţelor de către substanţa aşezată într-un cîmp magnetic constant şi omogen. Cîmpul magnetic de frecvenţă foarte înaltă provoacă tranziţii între subnivelele de despicare Zeeman; cu această ocazie au loc atît tranziţii $m \to m + 1$, cît şi tranziţii $m + 1 \to m$, adică are loc atît absorbţia, cît şi emisia forţată. De exemplu, în cazul cel mai simplu de despicare Zeeman a nivelului cu $J = 1/2$ (vezi fig. 14.12), avem tranziţiile $-1/2 \to 1/2$ şi $1/2 \to -1/2$. Absorbţia observată reprezintă diferenţa dintre absorbţie şi emisie forţată, şi coeficientul de absorbţie, determinat experimental, se determină cu ajutorul formulei (5.98), care conţine factorul $\alpha = \frac{h\nu}{kT}$, unde în cazul de faţă $h\nu = E_{m_1} - E_{m_2}$ este diferenţa dintre energiile subnivelelor de despicare Zeeman. Datorită sensibilităţii mari a metodelor radiotehnice moderne, rezonanţa magnetică poate fi observată chiar pentru subnivele de despicare Zeeman foarte apropiate. Deşi metodica experimentală este diferită, în principiu studiul absorbţiei radiofrecvenţelor nu se deosebeşte de studiul absorbţiei în domeniul optic; totuşi, metoda rezonanţei magnetice în fascicule moleculare prezintă o particularitate, care constă în aceea că nu se măsoară radiaţia, ci modificarea stării particulelor supuse acţiunii radiaţiei.

Din punctul de vedere al metodicii, studiul rezonanţei magnetice prin metoda absorbţiei este mult mai simplu decît prin metoda fasciculelor moleculare şi, în acelaşi timp, permite de asemenea să se atingă o putere de rezoluţie mare şi o precizie considerabilă a măsurărilor. Prin această metodă se studiază de obicei substanţa în stările solidă şi lichidă, fapt care permite, pe de o parte, să se tragă diverse concluzii cu privire la starea condensată a substanţei, însă, pe de altă parte, necesită introducerea unei serii de corecţii cu ocazia determinării proprietăţilor diverselor particule. Valorile momentelor magnetice determinate pentru particule care interacţionează cu particule vecine pot diferi de valorile acestor momente corespunzătoare particulelor libere.

Observăm că, de cele mai multe ori, cu ocazia observării rezonanței magnetice nu se modifică frecvența radiației care determină tranzițiile, ci intensitatea cîmpului magnetic constant în care se observă tranzițiile în cauză (prin metoda fasciculelor moleculare sau prin metoda absorbției). În felul acesta, pentru a satisface relația $h\nu = \Delta E_m - \Delta E_{m-1} = g\mu_B H$, se lasă ν constant și se variază H. Ca urmare, spectrele nu se obțin în scara frecvențelor (sau a lungimilor de undă), ci în scara intensităților cîmpului magnetic.

§ 14.7. STUDIUL REZONANȚEI MAGNETICE ELECTRONICE PRIN METODA FASCICULELOR ATOMICE

Măsurările de rezonanță magnetică în fascicule atomice, care reprezintă un caz particular al fasciculelor moleculare *, permit să se determine cu o precizie foarte mare, de ordinul sutimii de miime, momentele magnetice electronice ale atomilor în starea fundamentală. Un caz deosebit de simplu îl prezintă atomii cu un singur electron exterior s, pentru care nivelul fundamental este nivelul $ns\ {}^2S_{1/2}$ (atomii de hidrogen, atomii metalelor alcaline, de asemenea Cu, Ag și Au, vezi tabela 7.2). În cazul acestor atomi se observă tranzițiile $-1/2 \to 1/2$ și $1/2 \to -1/2$ (vezi fig. 14.12, p. 475), legate de variația orientării în cîmp magnetic a momentului de spin al electronului. Rezultatul deosebit de important al experiențelor efectuate cu acești atomi (de asemenea și cu atomii în alte stări fundamentale, în particular în starea $np\ {}^2P_{1/2}$) este faptul că factorul g, pentru momentul magnetic de spin al electronului, se constată a fi diferit de valoarea 2 la care conduce teoria lui Dirac, cu alte cuvinte mărimea momentului magnetic apare ca nefiind egală cu magnetonul lui Bohr μ_B (vezi (2.56)). Această anomalie a momentului magnetic al electronului este condiționată, așa cum s-a menționat în capitolul 6 (vezi p. 227), de corecțiile de radiație care pot fi găsite utilizînd metodele electrodinamicii cuantice. Valoarea teoretică a momentului magnetic $\mu_{el} = \frac{1}{2} g\mu_B$ al electronului cu luarea în considerare a corecțiilor de ordinul α și α^2, unde α este constanta structurii fine (6.48), este [254 b]

$$\mu_{el} = \frac{g}{2}\mu_B = \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0{,}328\frac{\alpha^2}{\pi^2}\right)\mu_B = 1{,}0011596\,\mu_B. \qquad (14.68)$$

Măsurările precise ale despicării Zeeman pentru starea fundamentală $1s\,{}^2S_{1/2}$ a atomului de hidrogen prin metoda rezonanței magnetice în fascicul atomic conduc la valoarea [254], [42], [43]

$$\frac{g}{2} = \frac{\mu_{el}}{\mu_B} = 1{,}001146 \pm 0{,}000012, \qquad (14.69)$$

* În legătură cu terminologia, vezi nota de la p. 440.

apropiată de valoarea teoretică (14.68). Valoarea $g/2$ concordă și mai bine cu (14.68), deoarece ea a fost găsită direct pentru electroni liberi (vezi (14.81), p. 488). O asemenea concordanță, alături de concordanța dintre valoarea teoretică și cea experimentală a deplasării nivelului S pentru starea $n = 2$ a atomului de hidrogen (vezi p. 231), constituie principala verificare a corectitudinii concluziilor electrodinamicii cuantice, obținute pe baza luării în considerare a corecțiilor de radiație.

Valoarea experimentală a factorului $g/2$ pentru H^1 este $1{,}001128 \pm 0{,}000012$, pentru D^2 $1{,}001128 \pm 0{,}000030$, pentru He^4 $1{,}001117 \pm 0{,}000020$, pentru Li^6 și Li^7 $1{,}00114 \pm 0{,}00012$, adică în toate cazurile corecția se obține aproximativ egală cu $\frac{\alpha}{2\pi} = 0{,}00116$. Trebuie luată în considerare variația relativistă a masei electronului legat în atomul de hidrogen în comparație cu electronul liber. Această variație a masei reprezintă $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ și dă corecția $+\,0{,}000018$, ceea ce conduce la valoarea (14.69), corespunzătoare electronului liber.

Calculul teoretic al valorii $g/2$ pentru He^4 în starea fundamentală ${}^3S_1$ conduce la valoarea 1,0011044, ceea ce de asemenea concordă bine cu valoarea experimentală dată mai sus, $1{,}001117 \pm 0{,}000020$.

Utilizînd metoda rezonanței magnetice în fascicule atomice, putem studia tabloul despicării Zeeman a nivelelor de energie nu numai în cîmpuri slabe, ci și în cîmpuri intermediare și intense. În principiu, o dată cu radiația de despicare Zeeman a nivelelor fundamentale ale atomilor se poate studia și tabloul de despicare al nivelelor excitate dacă în fascicul se creează o concentrație suficientă a unor asemenea atomi. O asemenea cercetare a fost efectuată de către Lamb și colaboratorii săi cu ocazia studiului deplasării nivelelor S ([248], vezi § 6.8); studiul despicării Zeeman a nivelelor cu $n = 2$ a fost acela care a permis să se determine cu mare precizie valoarea acestei deplasări.

Particularitatea despicării Zeeman a nivelelor excitate ale atomului de hidrogen constă în aceea că există nivele apropiate cu valori diferite ale lui l. Pentru $n = 2$ avem nivelele $2s\ {}^2S_{1/2}$, $2\,{}^2P^0_{1/2}$ și $2\,{}^2P^0_{3/2}$ (vezi fig. 6.14, p. 228). Se constată că mărimea despicării în cîmpuri magnetice de ordinul cîtorva mii de gauss este de același ordin de mărime ca distanțele dintre nivelele ${}^2P^0_{1/2}$ și ${}^2P^0_{3/2}$. Tabloul de despicare a nivelelor $n = 2$ este prezentat în figura 14.15. Nivelul par ${}^2S_{1/2}$ se despică independent de nivelele impare ${}^2P^0_{1/2}$ și ${}^2P^0_{3/2}$ pentru care are loc cazul de despicare în cîmpuri intermediare, corespunzător porțiunii de mijloc a figurii 14.11. În cazul considerat, această despicare poate fi calculată cu ușurință ținînd seama de interacțiunea reciprocă a două nivele cu $m = 1/2$ și a două nivele cu $m = -1/2$. În total avem două nivele pare cu $m = 1/2$ și $m = -1/2$, notate cu α și β, și șase nivele impare cu $m = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ (de la ${}^2P^0_{3/2}$) și $m = 1/2, -1/2$ (de la ${}^2P^0_{1/2}$), notate cu a, b, c, d, e și f. Spre deosebire de cazul tranzițiilor dintre subnivelele aceluiași nivel, posibile doar în cazul unei radiații magnetice de dipol, între subnivelele nivelelor ${}^2S$ și ${}^2P^0$, de paritate diferită, sînt posibile tranziții de dipol electrice obișnuite, cu regula de selecție $\Delta m = 0, \pm 1$, ca și în cazul despicării liniilor spectrale în domeniul optic al spectrului. Tranzițiile forțate cu $\Delta m = 0$ sînt provocate de cîmpul electric de frecvență foarte înaltă paralel cu cîmpul

21 – c 168

magnetic constant, iar tranziţiile cu $\Delta m = \pm 1$ de un cîmp perpendicular pe cîmpul magnetic constant. În conformitate cu regulile de selecţie sînt posibile tranziţiile

$$\left.\begin{aligned} \Delta m &= 0 \quad \alpha - e,\ \alpha - b; \qquad \beta - f,\ \ \beta - c, \\ \Delta m &= \pm 1 \quad \alpha - f,\ \alpha - c,\ \alpha - a; \quad \beta - e,\ \beta - d,\ \beta - b. \end{aligned}\right\} \qquad (14.70)$$

În experienţele lui Lamb, atomii de hidrogen din fascicul se excitau, aşa

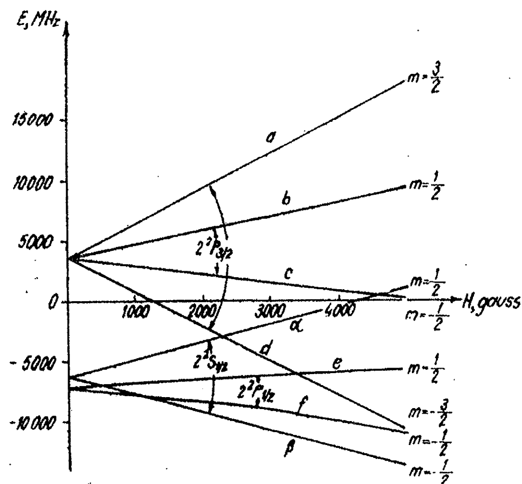


Fig. 14.15. — Despicarea în cîmp magnetic a nivelului $n = 2$ a atomului de hidrogen.

cum s-a indicat în § 6.8, prin şoc electronic. Atomii aflaţi în stările excitate $2\ ^2P^0_{1/2}$ şi $2\ ^2P^0_{3/2}$ emit imediat ca urmare a tranziţiilor optice pe nivelul fundamental $1\ ^2S_{1/2}$, iar atomii aflaţi în stare excitată $2\ ^2S_{1/2}$ sînt metastabili şi se menţin într-un număr apreciabil în fasciculul care pătrunde în cîmp magnetic. În acelaşi timp, atomii aflaţi pe subnivelul β ($m = -1/2$) se constată a fi mai puţin stabili decît pe subnivelul α ($m = 1/2$) ca urmare a posibilităţii de realizare a tranziţiilor neradiative pe subnivelul e (sub acţiunea cîmpului electric perpendicular) *, cu care subnivelul β se intersectează aproximativ pentru $H = 540$ de gauss. Drept rezultat, fasciculul atomic devine *polarizat*: practic, el conţine numai atomi în starea α ($2\ ^2S_{1/2}$, $m = 1/2$). Măsurarea riguroasă a frecvenţelor tranziţiilor $\alpha - e$

* În baza legii inducţiei, un asemenea cîmp acţionează asupra particulelor rapide care străbat cîmpul magnetic. În legătură cu tranziţiile neradiative ce se fac sub acţiunea unui cîmp electric, vezi capitolul 15 (p. 501).

şi $\alpha - f$ (emisie forţată) într-un cîmp $H = 1 \cdot 160$ de gauss pentru hidrogen (frecvenţa tranziţiei 2 195M Hz) şi într-un cîmp de 704 gauss pentru deuteriu (frecvenţa tranziţiei 2 395 MHz) a permis să se găsească valorile exacte (6.87) pentru deplasarea nivelului S. Pe baza măsurării frecvenţei tranziţiei $\alpha - a$ (absorbţie) într-un cîmp de 630 de gauss (frecvenţa tranziţiei 10 795 MHz) s-a găsit pentru deuteriu valoarea (6.88) a diferenţei de energie $2\ ^2P^0_{3/2} - 2\ ^2S_{1/2}$. Menţionăm că în afară de tranziţiile de dipoli electrici a putut fi observată şi tranziţia de dipol magnetic $\alpha - \beta$, sub forma unui maxim de rezonanţă foarte ascuţit care s-a utilizat pentru calibrarea cîmpului magnetic; în baza formulelor (14.4) şi (14.68), frecvenţa acestei tranziţii este aproximativ

$$\Delta E_{1/2} - \Delta E_{1/2} = g\mu_B H = 2\left(1 + \frac{\alpha}{\pi}\right)\mu_B H. \qquad (14.71)$$

Tranziţiile dintre subnivelul α al nivelului $^2S_{1/2}$ şi subnivelele e, f şi a ale nivelelor $^2P_{1/2}$ şi $^2P_{3/2}$ sînt mult mai puţin pronunţate, din cauza lărgimii naturale mari a nivelelor P, lărgime legată de tranziţiile optice permise

$$2\ ^2P^0_{3/2} - 1\ ^2S_{1/2} \text{ şi } 2\ ^2P^0_{1/2} - 1\ ^2S_{1/2},$$

care se produc cu probabilităţi apreciabile. În conformitate cu tabela 6.6 (p. 218), această probabilitate este de $6{,}25 \cdot 10^8\ \text{s}^{-1}$, ceea ce, în baza formulei (4.128), dă o lărgime a nivelelor egală cu

$$\Delta\nu = \frac{A}{2\pi} = \frac{6{,}25 \cdot 10^8}{6{,}28}\ \text{s}^{-1} \approx 100\ \text{MHz}. \qquad (14.72)$$

Din cauza structurii hiperfine, această lărgime se măreşte şi mai mult. Însă, datorită simetriei conturului liniei, se reuşeşte să se determine cu o precizie apreciabilă valoarea intensităţii maxime (prin introducerea unor mici corecţii pentru mica asimetrie existentă), fapt care permite să se găsească valorile exacte ale frecvenţelor tranziţiilor.

§ 14.8. STUDIUL REZONANŢEI MAGNETICE ELECTRONICE PRIN METODA ABSORBŢIEI

O metodă de absorbţie destul de importantă este metoda rezonanţei paramagnetice electronice (RPE), denumită de multe ori pur şi simplu rezonanţă paramagnetică. Rezonanţa paramagnetică electronică, descoperită de Zavoiski (vezi mai înainte, p. 440), se observă în domeniul microundelor din spectrul radiofrecvenţelor ca urmare a faptului că distanţele dintre nivelele vecine ale despicării Zeeman sînt de ordinul $\mu_B H$ şi în cîmpuri de ordinul miilor de gauss reprezintă fracţiuni de cm^{-1} (vezi (14.6)). Cauza care condiţionează simultan atît absorbţia, cît şi paramagnetismul substanţei este orientarea momentelor magnetice electronice de către cîmpul magnetic

exterior. În cazul echilibrului termic, populaţia subnivelelor de despicare Zeeman se determină cu ajutorul formulei lui Boltzman (5.10) *

$$n_m = n_0 A e^{-\frac{\Delta E_m}{kT}} = n_0 A e^{\frac{\mu_z H}{kT}} = n_0 A e^{-\frac{g\mu_B Hm}{kT}}, \tag{14.73}$$

unde ΔE_m este energia suplimentară în cîmp magnetic (vezi (14.1) şi (14.8)), n_0 este numărul particulelor, iar A o constantă (ce se determină din condiţia că numărul total al particulelor pe toate nivelele să fie n_0). Ca urmare a unei populări ceva mai mari a nivelelor cu valori mai mici ale lui m, în cîmp magnetic substanţa (în cazul $\mu \neq 0$) are un moment magnetic rezultant, adică se magnetizează. Datorită aceleiaşi cauze, numărul tranziţiilor $m \to m+1$, adică numărul proceselor de absorbţie este mai mare decît numărul tranziţiilor $m+1 \to m$, adică decît numărul proceselor de emisie forţată; acest fapt conduce la valoarea diferită de zero a coeficientului de absorbţie (vezi formula (5.68) şi formulele (5.84), (5.91) şi (5.98) care rezultă din ea), coeficient care determină absorbţia observată experimental şi care reprezintă diferenţa dintre absorbţie şi emisia forţată. În conformitate cu (5.98), coeficientul de absorbţie pentru tranziţia $m \to m+1$ este

$$\varkappa_\nu = \frac{1}{c} h\nu n_m \frac{h\nu}{kT} B_{m,m+1}(\nu), \tag{14.74}$$

unde $B_{m,m+1}(\nu)$ este probabilitatea de absorbţie pentru radiaţia magnetică de dipol. În domeniul microundelor, coeficienţii de absorbţie sînt suficient de mari pentru a putea fi măsuraţi chiar în cazul unor concentraţii relativ mici ale particulelor paramagnetice.

Ordinul de mărime al probabilităţii $B_{m,m+1}(\nu)$ a tranziţiei de pe subnivelul m pe subnivelul $m+1$ se poate evalua cu uşurinţă şi, pornind de la această evaluare, se poate găsi ordinul de mărime al coeficientului de absorbţie.

În formula (14.74) intervine probabilitatea spectrală de absorbţie raportată la unitatea intervalului de frecvenţă, egală, în conformitate cu (5.126), cu

$$B_{m,m+1}(\nu) = \frac{B_{m,m+1}}{\Delta\nu} \tag{14.75}$$

unde $B_{m,m+1}$ este probabilitatea integrală de absorbţie, iar $\Delta\nu$ lărgimea liniei spectrale corespunzătoare tranziţiei $m \to m+1$. Exprimînd $B_{m,m+1}$ prin momentul magnetic al tranziţiei cu ajutorul formulelor (4.8) şi (4.73), obţinem ($g_m = g_{m+1} = 1$)

$$B_{m,m+1}(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu}\frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{m+1,m} =$$

$$= \frac{1}{\Delta\nu}\frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\frac{64\pi^4}{3hc^3}\nu^3 |\mu_{m,m+1}|^2 = \frac{1}{\Delta\nu}\frac{8\pi^3}{3h^2}|\mu_{m,m+1}|^2. \tag{14.76}$$

* Se ţine seama de faptul că ponderea statistică a tuturor subnivelelor este aceeaşi şi egală cu 1 (în cîmp magnetic degenerarea se ridică). În (14.73) energia se consideră faţă de nivelul nedespicat $\Delta E_m = 0$.

Ca ordin de mărime, momentul magnetic al tranziţiei este egal cu magnetonul lui Bohr μ_B, adică $|\mu_{m,m+1}|^2 \approx 10^{-40}$ erg/gauss (vezi (2.47)). În cazul unei lărgimi a liniei de ordinul a 10^8 Hz $\left(\text{adică } \frac{\Delta\nu}{\nu} = 1/100 \text{ pentru } \nu = 10^{10}\text{ Hz}\right)$,

$$B_{m,m+1}(\nu) \approx \frac{8 \cdot 30 \cdot 10^{-40}}{10^8 \cdot 3 \cdot 6{,}6^2 \cdot 10^{-54}} \approx 2 \cdot 10^6, \tag{14.77}$$

şi pentru coeficientul de absorbţie (14.74), luînd $\frac{\nu}{c} = \frac{10^{10}}{3 \cdot 10^{10}} = \frac{1}{3}$; $\frac{h\nu}{kT} \approx \frac{1/3\text{ cm}^{-1}}{200\text{ cm}^{-1}} \approx 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ pentru $T = 300°$K (vezi (5.31)), găsim

$$\varkappa_\nu \approx \frac{1}{3} \cdot 6{,}6 \cdot 10^{-27} n_m \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^6 \approx 10^{-23} n_m. \tag{14.78}$$

Considerînd că n_m este egal cu numărul particulelor din unitatea de volum pentru un mediu condensat (avînd ordinul de mărime 10^{22} cm^{-3}), obţinem $\varkappa_\nu \approx 10^{-1}$; coeficientul de absorbţie este deci destul de mare. O dată cu micşorarea lărgimii liniei, acest coeficient creşte în mod corespunzător.

Introducînd secţiunea transversală σ pentru absorbţie în baza formulei $\varkappa = \sigma n_0$, unde n_0 este numărul particulelor absorbante (vezi (5.86)) *, obţinem pentru σ, ca ordin de mărime, valoarea 10^{-23} cm^2.

Utilizînd cele mai sensibile instalaţii moderne pentru studiul rezonanţei paramagnetice şi situîndu-ne în condiţii favorabile, se reuşeşte să se pună în evidenţă absorbţia în probe care conţin 10^{11} particule absorbante [262].

Cel mai simplu caz de rezonanţă paramagnetică se obţine atunci cînd atomii absorbanţi au un moment orbital nul şi un singur electron cu spin necompensat care dă un moment de spin $S = s = 1/2$. Acest caz se realizează pentru atomii sau ionii cu un singur electron exterior s (starea fundamentală $^2S_{1/2}$, vezi figurile 6.1 şi 8.3—8.7). Ca şi în cazul rezonanţei magnetice în fascicule atomice, în cîmp magnetic au loc tranziţiile $-1/2 \to 1/2$ şi $1/2 \to -1/2$ (absorbţia şi emisia forţată, vezi fig. 14.12). Spre deosebire de rezonanţa magnetică în fascicule atomice, intensitatea singurei linii ce se obţine este determinată de diferenţa dintre absorbţie şi emisia forţată (şi nu de suma acestora).

Un caz analog are loc şi pentru sisteme atomice mai complicate, cum ar fi radicalii liberi (nestabili din punct de vedere chimic), care se

* Dacă pentru particulele absorbante există un singur nivel fundamental cu un grad de degenerescenţă $g_J = 2J+1$, atunci pentru $\frac{\Delta E}{kT} \ll 1$ constanta A din (14.73) este egală cu $1/g_J$ şi $n_m \approx n_0/g_J = \frac{n_0}{2J+1}$, adică n_m şi n_J au un acelaşi ordin de mărime.

formează ca produse intermediare în reacţii chimice şi care au un singur electron cu spin necompensat. De regulă, moleculele obişnuite, chimic stabile, au un număr par de electroni care formează învelişuri moleculare complete şi au momente mecanice totale nule (vezi p. 944). Spre deosebire de acestea, radicalii liberi au un moment mecanic electronic total $J = s = 1/2$ şi, în mod corespunzător, un moment magnetic total $\mu_s = \mu_B$ (vezi (2.56)), şi aceşti radicali pot fi uşor depistaţi prin metoda rezonanţei paramagnetice [101] dacă concentraţia lor nu este prea mică.

În cazul atomilor care au în starea fundamentală un moment electronic diferit de zero şi care nu este un moment de spin pur, se obţine o deosebire substanţială între studiul rezonanţei magnetice în fascicule atomice şi studiul rezonanţei paramagnetice. Dat fiind că rezonanţa paramagnetică se studiază de obicei pe substanţe în stare condensată, atomii absorbanţi nu pot fi consideraţi liberi, ca în cazul rezonanţei magnetice în fascicule atomice. Chiar atunci cînd atomul nu intră în componenţa moleculei (ceea ce în particular are loc în cazul ionilor paramagnetici din cristale), nivelul lui fundamental se despică în câmpul electric creat de particulele înconjurătoare şi despicarea Zeeman este alta decît pentru atomul liber *. Analiza problemei rezonanţei paramagnetice în asemenea cazuri necesită o considerare preliminară a interacţiunii dintre particula absorbantă şi particulele înconjurătoare. Interacţiunile dintre particule se resimt în mod substanţial asupra conturului liniilor de rezonanţă paramagnetică. Actualmente, rezonanţa paramagnetică constituie una dintre metodele efective de studiu al interacţiunii dintre particule în sisteme condensate şi în general a structurii unor asemenea sisteme, atît în starea solidă, cît şi în cea lichidă.

Un caz aparte de rezonanţă paramagnetică îl constituie absorbţia magnetică de rezonanţă observată la metale, determinată de electronii de conductibilitate („electroni liberi") şi condiţionată de spinii acestora [259]. Ca şi în cazul stării $ns\ ^2S_{1/2}$ a atomilor, mărimea despicării este $2\mu_B H$. Cum pătrunderea cîmpului magnetic în metal este condiţionată de efectul pelicular, rolul esenţial îl joacă difuzia electronilor înspre regiunea efectului pelicular şi dinspre această regiune; această difuzie poate fi luată în considerare pe cale teoretică.

Rezonanţa feromagnetică ce se observă în corpurile feromagnetice (vezi p. 440) reprezintă un caz particular al rezonanţei magnetice electronice de spin. Ea este legată de interacţiunea de spin a particulelor în corpuri feromagnetice şi prezintă interes din punctul de vedere al studiului acestui tip de interacţiuni.

Pînă în prezent am analizat rezonanţa magnetică condiţionată de existenţa la particule a unui moment magnetic permanent, care se orientează în cîmp magnetic şi, în consecinţă, condiţionează despicarea observată a nivelelor. Pentru electronii liberi este posibilă şi o rezonanţă magnetică condiţionată de mişcarea lor în cîmp magnetic după traiectorii circulare,

* Pentru cazul considerat mai sus al atomilor şi ionilor aflaţi în starea fundamentală $^2S_{1/2}$ o asemenea despicare nu are loc, în baza teoremei lui Kramers; amănunte vezi mai jos, § 15.1 p. 491).

mişcarea orbitală. Acest gen de rezonanţă, legat de diamagnetismul electronilor liberi, poartă denumirea de *rezonanţă ciclotronică*.

Un electron care se mişcă într-un cîmp magnetic cu o viteză v descrie, după cum se ştie (ca şi orice particulă încărcată *), o traiectorie circulară într-un plan perpendicular pe cîmpul magnetic. Raza r a acestei traiectorii (fig. 14.16) se determină din condiţia de egalitate dintre mărimea $m_e \frac{v^2}{r}$ a forţei centripete şi mărimea $\frac{evH}{c}$ a forţei lui Lorentz $-\frac{e}{c}[\mathbf{vH}]$, adică din condiţia $m_e \frac{v^2}{r} = \frac{e}{c} vH$. De aici se obţine viteza unghiulară de mişcare după o traiectorie circulară, egală cu $\omega = \frac{v}{r} = \frac{eH}{m_e c}$ şi frecvenţa corespunzătoare (vezi (2.46)) este

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{eH}{2\pi m_e c} = \frac{2\mu_B H}{h}. \quad (14.79)$$

Fig. 14.16. — Mişcarea electronului după o traiectorie circulară.

Mişcarea circulară în planul xy perpendicular pe cîmpul magnetic poate fi descompusă în două mişcări armonice liniare de vibraţie după axele x şi y, a căror cuantificare dă valorile posibile ale energiei (vezi [145], [146]) :

$$E_n = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{ehH}{2\pi m_e c}\left(n + \frac{1}{2}\right) = 2\mu_B H\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (14.80)$$

$(n = 0, 1, 2, \ldots)$.

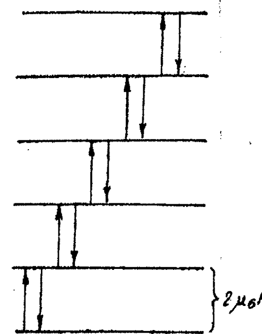


Fig. 14.17. — Nivelele de energie pentru electroni liberi în cîmp magnetic.

În felul acesta, în locul nivelelor continue ale electronilor liberi se obţin nivele discrete, între care distanţa este $2\mu_B H$ (fig. 14.17). Existenţa unei asemenea cuantificări conduce la diamagnetismul electronilor liberi.

Acest gen de diamagnetism este denumit de obicei diamagnetismul Landau; în 1930 Landau a demonstrat teoretic [204] că, în conformitate cu teoria cuantică, electronii liberi condiţionează diamagnetismul, spre deosebire de teoria clasică, în care diamagnetismul electronilor liberi nu există.

Între nivelele electronilor liberi în cîmp magnetic sînt posibile tranziţii cu variaţia numărului cuantic n a oscilatorului cu ± 1. Acestea sînt tranziţii electrice de dipol obişnuite, corespunzătoare componentei momentului de dipol perpendiculară pe cîmp şi, prin urmare, tranziţii care au loc sub acţiunea cîmpului electric alter-

* În particular, ca şi particulele grele încărcate din ciclotron, de unde şi denumirea de rezonanţă ciclotronică.

nativ de frecvenţă ν perpendicular pe cîmpul magnetic constant. Tranziţiile forţate de acest tip (rezonanţa ciclotronică) se obţin atunci cînd frecvenţa cîmpului electric (de radiofrecvenţă), perpendicular pe cîmpul magnetic constant, coincide cu frecvenţa tranziţiei.

Din punct de vedere clasic avem o radiaţie de frecvenţă ν, definită de formula (14.79) şi egală cu $\frac{eH}{2\pi m_e c}$. Într-un sistem de coordonate care se roteşte cu viteza unghiulară $\omega = 2\pi\nu = \frac{eH}{m_e c}$ egală cu dublul vitezei unghiulare (2.69) a precesiei Larmor, electronul este în repaus şi asupra lui nu acţionează cîmpul magnetic H. În felul acesta, pentru electroni liberi în cîmp magnetic ia naştere o precesie a cărei frecvenţă este egală cu dublul frecvenţei precesiei Larmor.

Rezonanţa ciclotronică se reuşeşte să se observe în cazul electronilor lenţi în domeniul de microunde al spectrului. Măsurarea ei permite să se determine *frecvenţa ciclotronică* (14.79). Într-un cîmp magnetic dat se poate măsura raportul dintre frecvenţa rezonanţei magnetice pentru momentul magnetic cercetat, proporţional cu mărimea μ a acestui moment (vezi (2.59)) şi frecvenţa ciclotronică, care se exprimă prin intermediul magnetonului lui Bohr μ_B, cu alte cuvinte din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive putem măsura raportul dintre frecvenţa precesiei momentului magnetic studiat şi frecvenţa precesiei electronilor liberi. Cu această ocazie se obţine în mod direct valoarea momentului magnetic în magnetoni Bohr μ_B. Printr-un procedeu similar a fost măsurat cu foarte mare precizie momentul magnetic al protonului [268].

Pentru electroni liberi s-a reuşit să se măsoare foarte precis anomalia momentului magnetic al electronului după diferenţa dintre frecvenţa precesiei spinului electronic şi frecvenţa rezonanţei ciclotronice (pentru $g = 2$, aceste frecvenţe coincid şi au valoarea (14.79)). Măsurările s-au efectuat în condiţiile unei duble împrăştieri (pe o foiţă de aur) a fasciculului electronic în cîmp magnetic şi au dat valoarea [268 a]

$$\frac{g}{2} = \frac{\mu_{el}}{\mu_B} = (1{,}0011609 \pm 0{,}0000024), \tag{14.81}$$

în acord perfect cu (14.68).

Conform ideii lui Dorfman [260], rezonanţa ciclotronică poate fi realizată în cazul electronilor de conductibilitate din metale şi semiconductoare. În acest caz, în formula (14.79)), în locul masei reale a electronului m_e intră masa efectivă m_e^*, distanţa dintre nivele în cîmp magnetic se micşorează de $\frac{m_e^*}{m_e}$ ori şi pe baza frecvenţei rezonanţei se poate determina valoarea masei efective. Rezonanţa ciclotronică se reuşeşte să se observe în cazul semiconductoarelor (în cristale de siliciu şi germaniu) şi, mai mult decît atît, nu numai pentru electroni, ci şi pentru găuri [261].

15 Efectul Stark

§ 15.1. CARACTERISTICILE GENERALE ALE EFECTULUI STARK

Alături de studiul despicării nivelelor de energie şi a liniilor spectrale în cîmp magnetic, o importanţă considerabilă prezintă şi studiul despicării lor în cîmp electric, *efectul Stark*. Un interes deosebit îl prezintă atît studiul efectului Stark pentru atomi şi molecule aflaţi într-un cîmp electric exterior, cît şi studiul despicării prin efect Stark a nivelelor de energie ale particulelor aflate în cîmpul electric creat de particulele înconjurătoare. În particular, o asemenea despicare se obţine pentru ionul dintr-un corp solid sau lichid. Despicarea prin efect Stark constituie şi una dintre cauzele de lărgire a liniilor atomice şi moleculare în gaze, fapt despre care s-a pomenit în capitolul 5 (vezi p. 187).

Despicarea liniilor spectrale ale hidrogenului într-un cîmp electric exterior a fost descoperită în 1913 de către Stark [179]. Utilizîndu-se teoria lui Bohr, efectul Stark — în cazul atomilor de hidrogen — a fost explicat de către Einstein şi Schwarzschild [181], [180]. Rezultatele principale ale acestor calcule au fost confirmate ulterior de mecanica cuantică, în baza căreia se reuşeşte să se calculeze complet efectul Stark. Despicarea prin efect Stark a nivelelor de energie ale ionilor din cristale a fost studiată teoretic în lucrarea lui Bethe [202] şi într-o serie de lucrări ulterioare (pentru trimiteri vezi [15]); problema se reduce la calculul despicării nivelelor în cîmpuri electrice de o anumită simetrie, create de particulele care înconjură ionul; simetria acestor cîmpuri este legată de simetria cristalului. Într-un mare număr de lucrări consacrate teoriei lărgirii liniilor spectrale cu ocazia ciocnirilor se analizează despicarea prin efect Stark condiţionată de interacţiunile electrostatice dintre particule (vezi, de exemplu, [183], [24], [24 a]).

În paragraful de faţă vom analiza principalele particularităţi ale efectului Stark, în paragrafele următoare se va trata despicarea prin efect Stark a nivelelor de energie şi a liniilor spectrale atomice într-un cîmp electric omogen, iar în ultimul paragraf al acestui capitol se va discuta lărgirea liniilor spectrale ca urmare a efectului Stark.

Nu vom discuta probleme de despicare a nivelelor de energie ale ionilor în cîmpuri electrice de o anumită simetrie, deoarece acestea fac parte din spectroscopia sistemelor condensate.

De asemenea, nu ne vom opri aici asupra tranzițiilor din domeniul frecvențelor radio dintre subnivelele de despicare Stark – rezonanța electrică, care nu poate fi observată la molecule posesoare de momente permanente de dipol; aceste probleme vor fi tratate în capitolul consacrat spectrelor moleculare de rotație (vezi capitolul 19, p. 672).

În cîmp electric omogen cu o simetrie axială se păstrează cuantificarea proiecției momentului cinetic, și de aceea, ca și în cîmp magnetic, își păstrează sensul numărului cuantic magnetic m, care determină valoarea acestei proiecții. Totuși, deosebirea esențială constă în aceea că într-un cîmp electric omogen energia suplimentară depinde numai de valoarea absolută $|m|$ a numărului cuantic m. De aceea stările cu același $|m|$ sînt degenerate. Ca urmare, are loc o despicare a nivelului cu o valoare *întreagă* dată J în subnivele cu valori:

$$|m| = 0, 1, 2, \ldots, J \quad (J \text{ întreg}), \tag{15.1}$$

adică în $J + 1$ subnivelele, și a nivelului cu valoarea *semiîntreagă* dată a lui J, în subnivele avînd valorile

$$|m| = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots, J \quad (J \text{ semiîntreg}) \tag{15.2}$$

adică în $1/2\ (2J + 1) = J + 1/2$ subnivele.

În felul acesta, despicarea nu este completă. Toate subnivelele sînt dublu degenerate, în afară de nivelul cu $m = 0$ pentru valori întregi ale lui J, și fac parte din tipurile de simetrie dublu degenerate ale grupului $C_{\infty v}$ (vezi p. 90).

Așa cum s-a indicat în capitolul 3 (vezi p. 77), deosebirea dintre un cîmp electric omogen și un cîmp magnetic omogen constă în aceea că ele au o simetrie suplimentară diferită. Un cîmp electric nu se schimbă cu ocazia oglindirii în planul σ_v care trece prin direcția cîmpului, și aceasta conduce, așa cum s-a arătat pe exemplul atomului de hidrogen (vezi p. 92), la o degenerare dublă. Funcțiile de undă ψ_m și ψ_{-m} se constată a fi legate indisolubil între ele, formînd, din punctul de vedere al teoriei grupurilor, o reprezentare ireductibilă a grupului $C_{\infty v}$.

Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive, existența unei duble degenerări se poate ușor explica prin aceea că cîmpul electric modifică în același mod traiectoriile de mișcare ale particulelor încărcate, indiferent de direcția lor de rotație în jurul direcției cîmpului, adică indiferent de sensul proiecției momentului cinetic. În particular, pentru mișcarea orbitală a electronilor în atomi este indiferent faptul dacă proiecția m_l a momentului orbital este pozitivă sau negativă. În această privință există o deosebire față de cazul cîmpului magnetic, în care un sistem de sarcini electrice efectuează o mișcare de precesie în jurul direcției cîmpului și două direcții de rotații opuse sînt neechivalente.

Într-un cîmp electric neomogen poate avea loc despicarea unui nivel cu J dat într-un număr de componente diferit de numărul componentelor din cazul unui cîmp electric omogen. Acest număr depinde de simetria cîmpului și poate fi atît mai mare, cît și mai mic decît în cazul cîmpului omogen. În cazul valorilor întregi ale lui J, pentru o simetrie joasă a cîmpului electric neomogen este posibilă o despicare completă a nivelelor, ca și

în cîmp magnetic omogen. Pentru un J semiîntreg însă, în particular pentru toți atomii cu un număr impar de electroni (vezi p. 298), într-un cîmp electric arbitrar se conservă, așa cum a stabilit-o Kramers, dubla degenerare.

Teorema demonstrată de el cu privire la existența dublei degenerări a nivelelor unui sistem cu un număr impar de electroni aflat într-un cîmp electric arbitrar poartă denumirea de *teorema lui Kramers*, iar degenerarea însăși *degenerare Kramers*.

Kramers a dovedit existența unei asemenea degenerări într-un sistem care conține un număr impar de electroni, analizînd proprietățile funcțiilor de spin pentru sisteme cu un număr par și impar de electroni [205]. Același rezultat a fost obținut apoi de Wigner din considerarea simetriei sistemelor atomice față de inversarea semnului timpului (simetria temporară, despre care s-a vorbit în capitolul 3; vezi p. 75).

Din existența degenerării Kramers rezultă că numărul subnivelelor într-un cîmp electric omogen pentru nivele cu J semiîntreg egal cu $J + 1/2$ este cel maxim posibil și în cazul oricărui cîmp electric. În cazul particular $J = 1/2$ (de exemplu pentru nivelele ${}^2S_{1/2}$), despicările nu au loc în general. Dimpotrivă, pentru nivele cu J întreg într-un cîmp electric arbitrar, este posibilă despicarea în $2J + 1$ subnivele nedegenerate și nu în $J + 1$ subnivele.

Să analizăm acum problema dependenței despicării prin efect Stark de intensitatea cîmpului electric, cum și mărimea acestei despicări. Ne vom limita aici la cazul cîmpului electric omogen.

Energia suplimentară a sistemului care are un moment de dipol $\mathbf{P}$ într-un cîmp electric de intensitate $\mathcal{E}$ este

$$V = -(\mathbf{P}\mathcal{E}). \tag{15.3}$$

Expresia (15.3) pentru energia suplimentară în cîmp electric este analogă expresiei (14.1) pentru energia suplimentară în cîmp magnetic. Spre deosebire însă de momentul magnetic (momentul magnetic de dipol), momentul de dipol (momentul electric de dipol) nu se cuantifică și starea dată a sistemului atomic se caracterizează prin valoarea medie a acestui moment. Pentru sisteme atomice care au un centru de simetrie, valoarea medie a momentului de dipol în orice stare este nulă. Din categoria unor asemenea sisteme fac parte toți atomii și toate moleculele care au un centru de simetrie. De aceea atomii nu au un moment de dipol. Doar pentru molecule care nu au un centru de simetrie și au o simetrie suficient de joasă, momentul de dipol poate fi diferit de zero (vezi § 18.6, p. 620).

Pentru $\mathbf{P} = 0$ energia suplimentară (15.3) în cîmp electric se anulează. Pentru $\mathbf{P} \neq 0$ se obține o energie suplimentară, proporțională cu intensitatea cîmpului electric: efectul Stark *liniar*; pentru molecule care au moment de dipol, acest fenomen va fi analizat în capitolul 19 *.

Am vorbit despre un moment de dipol *permanent* pe care îl are un sistem atomic în lipsa cîmpului electric. Trebuie însă avut în vedere faptul că orice sistem de sarcini electrice situate în cîmp electric are și un moment

* Tot acolo se va trata pentru aceste molecule și rezonanța electrică despre care s-a pomenit la începutul paragrafului (vezi p. 489).

de dipol condiționat de polarizarea electrică a sistemului. Un asemenea moment de dipol *indus* (în cazul unor cîmpuri nu prea intense) este proporțional cu intensitatea cîmpului :

$$\mathbf{P}_{\text{ind}} = \alpha\mathscr{E}, \tag{15.4}$$

unde α este polarizabilitatea *.

Ținînd seama de (15.4), obținem energia suplimentară **

$$V = -\frac{1}{2}\alpha\mathscr{E}^2, \tag{15.5}$$

proporțională cu pătratul intensității cîmpului. Pentru stări cu valori diferite ale lui $|m|$, energia suplimentară este diferită și se obține un efect Stark *pătratic*, tipic pentru atomi. Mărimea despicării este mică, fiind de ordinul zecimilor de cm^{-1} în cîmpuri de ordinul a 100 000 V/cm.

Efectul Stark pătratic are loc pentru atomi în cîmp electric *slab*, adică într-un cîmp în care energia suplimentară este mică în comparație cu distanțele dintre nivelele vecine. În cîmpuri *intense* și *intermediare*, în care energia suplimentară este fie mai mare decît distanța dintre nivelele vecine, fie de același ordin de mărime, se poate observa efectul Stark liniar, în care caz despicarea este proporțională cu intensitatea cîmpului. Un asemenea efect Stark liniar se observă în cazul atomului de hidrogen și în cazul nivelelor hidrogenoide excitate ale atomilor complicați. Este esențială existența unor nivele de energie apropiate, de paritate diferită ; asemenea nivele sînt nivelele atomului de hidrogen cu aceeași valoare a lui n, însă cu valori ale lui l care diferă cu unitatea : nivelele $l = 0$ și $l = 1$ pentru $n = 2$, nivelele $l = 0{,}2$ și $l = 1$ pentru $n = 3$, ș.a.m.d. Ca urmare a faptului că într-un cîmp electric simetria atomului față de centru se perturbă, stările cu valori ale lui l de paritate diferită (respectiv pare și impare), independente între ele în lipsa cîmpului, se constată a fi legate, fapt care, după cum se poate arăta, conduce la efectul Stark liniar. Despicarea în cazul efectului Stark liniar este mult mai mare decît în cazul efectului Stark pătratic (vezi mai jos § 15.3, p. 500).

Pentru un atom, perturbarea simetriei față de centru (nucleu) se explică în cadrul reprezentărilor intuitive prin aceea că orbitele electronilor supuse acțiunii cîmpului electric se deplasează față de nucleu, așa cum se arată în figura 15.1 pentru cazul unui singur electron. Această deplasare nu depinde de sensul de rotație al electronului pe orbită, ca urmare a păstrării dublei degenerări în cîmp electric (analizate mai sus) a stărilor cu un același $|m_l|$.

* Expresia (15.4) este valabilă pentru atomi. Pentru molecule, în general direcția $\mathbf{P}_{\text{ind}}$ nu coincide cu direcția $\mathscr{E}$ și polarizabilitatea este un tensor (vezi cap. 17, pag. 592).

** Lucrul de polarizare care determină energia suplimentară este

$$-V = \int_0^{\mathscr{E}} \mathscr{E}\,d\mathbf{P}_{\text{ind}} = \alpha\int_0^{\mathscr{E}} \mathscr{E}\,d\mathscr{E} = \alpha\int_0^{\mathscr{E}} \mathscr{E}\,d\mathscr{E} = \alpha\frac{\mathscr{E}^2}{2}.$$

În teoria mecanicii cuantice a despicării prin efect Stark se pornește de la energia suplimentară (15.3) în cîmp electric și se aplică teoria perturbațiilor. Pentru atomi, momentul de dipol $\mathbf{P}$ se poate scrie sub forma (vezi (4.33)) $\mathbf{P} = -e\sum_i \mathbf{r}_i$, unde $\mathbf{r}_i$ sînt razele vectoare ale electronilor față de nucleu, considerate fix, iar însumarea se face după toți electronii. Atunci, pentru energia de perturbare într-un cîmp electric orientat după axa z, găsim

$$V = e\mathscr{E}\sum_i z_i. \tag{15.6}$$

Valoarea medie a acestei energii într-o stare cu o anumită paritate este nulă. Într-adevăr, avem

$$\overline{V} = \int \psi^* V \psi\, dx = e\mathscr{E}\sum_i \int \psi^* z_i\, \psi\, dx. \tag{15.7}$$

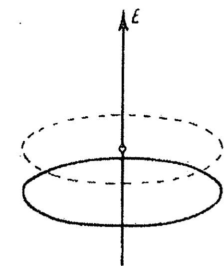


Fig. 15.1. — Deplasarea orbitei electronului în cîmp electric.

Cu ocazia oglindirii în centru, coordonatele z_i își schimbă semnul, iar produsul $\psi^*\psi$ rămîne neschimbat, elementul de matrice își schimbă semnul, adică nu este invariant și, prin urmare, este nul.

Elementele de matrice ale energiei de perturbare față de funcțiile ψ_α și ψ_β, de paritate diferită, sînt însă diferite de zero

$$V_{\alpha\beta} = \int \psi_\alpha^* V \psi_\beta\, dx \neq 0. \tag{15.8}$$

În cazul unor nivele de paritate diferită suficient de apropiate, aceste elemente de matrice pot să nu satisfacă condiția care se realizează în cazul unui cîmp slab

$$|V_{\alpha\beta}| \ll |E_\alpha - E_\beta|. \tag{15.9}$$

În cazul unei condiții de sens opus

$$|V_{\alpha\beta}| \gg |E_\alpha - E_\beta|, \tag{15.10}$$

corespunzătoare unui cîmp intens, sau în cazul condiției

$$|V_{\alpha\beta}| \sim |E_\alpha - E_\beta| \tag{15.11}$$

(cazul unui cîmp intermediar), stările atomului în cîmp electric nu sînt descrise de funcțiile ψ_α și ψ_β, ci de combinațiile lor liniare

$$\psi'_\alpha = C_{\alpha\alpha}\psi_\alpha + C_{\alpha\beta}\psi_\beta, \quad \psi'_\beta = C_{\beta\alpha}\psi_\alpha + C_{\beta\beta}\psi_\beta. \tag{15.12}$$

Valoarea medie a energiei de perturbare V în stări corespunzătoare este diferită de zero, ceea ce conduce la efectul Stark liniar.

Menționăm că funcțiile de undă (15.12), construite cu ajutorul funcțiilor ψ_α și ψ_β de paritate diferită, nu mai sînt simetrice față de centru. Totuși, tocmai ele sînt funcții aproximative corecte la luarea în considerare a perturbării (15.6), care strică simetria atomului față de centru. În cazul atomului de hidrogen, în lipsa cîmpului, problema poate fi rezolvată de la început în coordonate parabolice și nu sferice, obținîndu-se în acest caz, chiar în aproximația de zero, funcții de undă cu o simetrie numai axială, nu și sferică (vezi mai jos, § 15.3, p. 497).

§ 15.2. EFECTUL STARK PENTRU ATOMI ÎN CAZUL GENERAL

Așa cum am văzut în paragraful precedent, în cazul general, pentru atomi are loc efectul Stark pătratic : mărimea despicării nivelelor de energie, prin urmare și a liniilor spectrale, este proporțională cu pătratul intensității cîmpului electric.

Polarizabilitatea atomului α, care caracterizează capacitatea electronilor de a se deplasa față de nucleu sub acțiunea cîmpului și care determină în baza formulelor (15.4) și (15.5) momentul de dipol indus și energia suplimentară în cîmp, depinde numai de valoarea absolută $|m|$ a numărului cuantic m. În conformitate cu calculul mecanicii cuantice ea se exprimă cu ajutorul formulei aproximative (vezi [131], p. 290)

$$\alpha = A + Bm^2. \tag{15.13}$$

Energia suplimentară în cîmp electric este

$$\Delta E_m = -\frac{1}{2}\alpha \mathcal{E}^2 = -\frac{1}{2}(A + Bm^2)\mathcal{E}^2 \tag{15.14}$$

și în felul acesta, pentru o valoare dată $\mathcal{E}$, deplasarea subnivelelor cu $|m| \neq 0$ față de subnivelul $m = 0$ este proporțională, $m^2 = |m|^2$. Numărul subnivelelor este egal cu numărul valorilor posibile $|m|$ date de formulele (15.1) și (15.2). În lipsa degenerării ($J = 0$ și $m = 0$), formula (15.14) determină deplasarea nivelului nedegenerat.

Dat fiind că polarizabilitatea atomului este cu atît mai mare cu cît electronii sînt mai slabi legați de nucleu, adică cu cît sînt mai puternic excitați, despicarea Stark pentru nivele mai înalte este mai mare. Însă, chiar pentru nivele înalte, valoarea absolută a despicării este mică, ea reprezentînd, așa cum s-a menționat mai înainte (vezi p. 492), chiar în cîmpuri electrice exterioare destul de intense, doar fracțiuni de cm^{-1}.

Tabloul de despicare Stark a unei linii spectrale este determinat de mărimea despicării nivelelor care se combină și de regulile de selecție. Ca și în cazul efectului Zeeman, sînt în vigoare regulile de selecție (4.157) pentru radiația de dipol, $\Delta m = 0, \pm 1$, și pentru $\Delta m = 0$ se obțin componente π (uneori denumite componente p), corespunzătoare momentului de dipol al tranziției paralele cu cîmpuri, iar pentru $\Delta m = \pm 1$ componente σ (uneori denumite componente s), corespunzătoare momentului de dipol al tranziției perpendiculare pe cîmp. Ca urmare a faptului că nivelele se despică în mod asimetric (vezi (15.14)), tabloul de despicare Stark se obține și el asimetric ; acest lucru este caracteristic pentru efectul Stark pătratic.

Pentru componentele π și σ se obțin anumite intensități relative, avînd valori diferite pentru tranzițiile $J \to J$ și $J \to J - 1$. Aceste intensități pot fi găsite cu ajutorul formulelor aplicabile și în acest caz și prezentate în tabela 14.1 (vezi p. 450), dacă se ține seama de suprapunerea componentelor π $m \to m$, $-m \to -m$ și a componentelor σ $m + 1 \to m$, $-m - 1 \to -m$ și $m - 1 \to m$, $-m + 1 \to -m$.

În cazul unei tratări pe baza mecanicii cuantice, efectul Stark pătratic se obține în a doua aproximație a teoriei perturbațiilor. În prima aproximație a teoriei perturbațiilor, valoarea medie a energiei de perturbare (15.3), adică elementul de matrice $\int \psi^* V \psi \, d\tau$, așa cum am văzut, devine nul (vezi p. 492) și $\Delta_1 E = \overline{V} = 0$.

În a doua aproximație avem

$$\Delta_2 E = \sum_{\alpha' J'} \frac{|V_{\alpha J m, \alpha' J' m}|^2}{E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'}}, \tag{15.15}$$

în care elementele de matrice ale energiei de perturbare (15.6) sînt

$$V_{\alpha J m, \alpha' J' m} = \mathcal{E} \int \psi^*_{\alpha J m} \, e \sum_i z_i \, \psi_{\alpha' J' m} \, d\tau. \tag{15.16}$$

Dat fiindcă ele sînt proporționale cu $\mathcal{E}$, energia suplimentară (15.15) este proporțională cu $\mathcal{E}^2$.
Elementele de matrice (15.16) sînt diferite de zero numai pentru stări cu paritate dife-
rită și pentru $\Delta J = 0, \pm 1$. Din expresiile generale pentru elementele de matrice ale compo-
nentei vectorului după axa z, rezultă (vezi [14], p. 70) că pătratele modulelor elementelor
de matrice

$$V_{\alpha J m, \alpha' J m}, \quad V_{\alpha J m, \alpha' J + 1 m}, \quad V_{\alpha J m, \alpha' J - 1 m}$$

sînt proporționale cu m^2, $(J + 1)^2 - m^2$ și, respectiv $J^2 - m^2$. Făcînd substituția în (15.15), obținem termenul care depinde de J și care este același pentru toate subnivelele și un termen proporțional cu m^2, ceea ce duce la formulele (15.13) și (15.14).
Pe măsura creșterii energiei atomului, distanțele dintre nivele se micșorează și, prin
urmare, se micșorează diferențele $E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'}$, iar mărimea despicării crește. Cu această ocazie
trebuie ținut seama numai de influența nivelelor de paritate opusă, avînd valorile $J' = J, J \pm 1$.
Din expresia (15.15) se obține și criteriul care permite să se stabilească dacă cîmpul este
slab sau intens. Cîmpul este slab dacă $|\Delta_2 E| \ll |E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'}|$, adică atunci cînd

$$\frac{|\Delta_2 E|}{|E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'}|} \ll 1. \tag{15.17}$$

În conformitate cu (15.15), acest raport este de ordinul a

$$\left| \frac{V_{\alpha J m, \alpha' J' m}}{E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'}} \right|^2 \tag{15.18}$$

și, dacă condiția (15.9) este satisfăcută, este mic. Dimpotrivă, dacă are loc relația (15.11), ra-
portul în cauză este de ordinul unității, iar în cazul satisfacerii condiției (15.10) mult mai mare
decît unitatea. În felul acesta obținem fundamentarea criteriilor (15.9) – (15.11). Este impor-
tant de subliniat că despicarea prin efect Stark în cîmpuri slabe, adică în cazul valabilității
condiției (15.9), este proporțională cu pătratul intensității cîmpului.
Efectul Stark obținut în condițiile relației (15.9) constituie analogul efectului Zeeman
în cîmpuri slabe. Deosebirea constă însă în aceea că efectul Stark în cîmpuri slabe este pătratic,
în timp ce efectul Zeeman în cîmpuri slabe este liniar.

§ 15.3. EFECTUL STARK PENTRU ATOMUL DE HIDROGEN

Pentru atomul de hidrogen aflat într-un cîmp electric exterior $\mathcal{E}$ de ordinul zecilor de mii de V/cm, se observă efectul Stark liniar, analogul efectului Zeeman în cîmpuri intense (ultimul tratat în cap. 14, p. 467). Teoria despicării prin efect Stark a nivelelor de energie și a liniilor spectrale în asemenea cîmpuri se poate construi dacă neglijăm interacțiunea spin-orbită față de energia suplimentară a atomului în cîmp electric, sau, cu alte cuvinte, dacă nu ținem seama de structura fină a nivelelor de energie cu o valoare dată a lui n, adică dacă considerăm că pentru un atom liber are loc o degenerare nu numai în raport cu m_l și m_s, ci și în raport cu l. Degenerarea în raport cu l, a cărei consecință este coincidența nivelelor cu valori pare și impare ale lui l, constituie tocmai cauza efectului Stark *liniar*. Se

despică toate nivelele atomului de hidrogen, cu excepția nivelului fundamental $1s\,^2S_{1/2}$ cu $n = 1$, pentru care $l = 0$, $m_l = 0$ (și care numai se deplasează), și în orice cîmp electric, chiar neomogen, se păstrează dubla degenerare în raport cu m_s, în conformitate cu teorema lui Kramers (vezi mai sus, § 15.1, p. 491).

Să analizăm despicarea nivelului de energie a atomului de hidrogen cu o valoare dată $n > 1$ în cîmp electric omogen, considerînd acest nivel inițial degenerat, în lipsa cîmpului, în raport cu l, m_l și m_s. Energia suplimentară în cîmp electric nu depinde de m_s, deoarece un asemenea cîmp nu acționează în mod direct asupra spinului electronic și poate influența asupra lui numai prin intermediul interacțiunii spin-orbită; dubla degenerare în raport cu m_s se păstrează pentru toate subnivelele de despicare Stark, și această despicare se poate calcula ținînd seama numai de mișcarea orbitală a electronului.

Numărul cuantic m_l, care determină proiecția momentului mecanic orbital într-un cîmp electric omogen (avînd o simetrie axială, vezi p. 490), își păstrează sensul. În schimb, numărul cuantic l își pierde sensul, el putînd fi în general nefolosit, dacă rezolvăm problema atomului de hidrogen pe bazele mecanicii cuantice (fără luarea în considerare a spinului) nu în coordonate sferice r, θ și φ (vezi fig. 6.6, p. 207), ca de obicei, ci în așa-zisele coordonate parabolice.

Coordonatele parabolice ξ, η, φ (vezi fig. 15.2) reprezintă coordonate naturale pentru rezolvarea problemelor cu simetrie axială. Dacă drept axă preferențială se ia axa z, coordonatele parabolice pot fi ușor puse în legătură cu coordonatele sferice r, θ și φ, folosind formulele

$$\xi = r(1 + \cos\theta) = r + z; \quad \eta = r(1 - \cos\theta) = r - z; \quad \varphi = \varphi. \tag{15.19}$$

În felul acesta, unghiul φ nu variază, iar în locul coordonatelor r și θ se introduc coordonatele ξ și η. Suprafețele $\xi = \text{const}$ și $\eta = \text{const}$ reprezintă niște paraboloizi de rotație cu axa de simetrie z, a căror intersectare cu un plan ce trece prin axa z dă două familii de parabole.

Ca urmare a rezolvării problemei pe baza mecanicii cuantice cu privire la un atom monoelectronic, folosind coordonate parabolice se obține (vezi, de exemplu [131], p. 155) expresia obișnuită a energiei (6.13), $E = -\dfrac{RZ}{n^2}$, unde numărul cuantic principal n se exprimă prin intermediul numerelor cuantice *parabolice* n_1 și n_2 și numărul cuantic magnetic orbital m_l după formula

$$n = n_1 + n_2 + |m_l| + 1. \tag{15.20}$$

Numărul cuantic m_l determină, de regulă, valoarea proiecției momentului mecanic orbital $M^{(\text{orb})}_{pz} = \hbar l_z$ și ia valorile $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm(n-1)$, adică

$$|m_l| = 0, 1, 2, \ldots, n-1, \tag{15.21}$$

ceea ce concordă cu faptul că valoarea maximă posibilă a lui l pentru un n dat este $n - 1$.

Numerele cuantice n_1 și n_2 sînt caracteristice pentru rezolvarea problemei în coordonate parabolice, ele căpătînd valorile

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= 0, 1, 2, \ldots, n-1, \\ n_2 &= 0, 1, 2, \ldots, n-1. \end{aligned}\right\} \tag{15.22}$$

După cum se poate ușor verifica, pentru un n dat se obțin n^2 stări care diferă prin valorile lui m_l, n_1 și n_2, iar dacă se ține seama de cele două valori

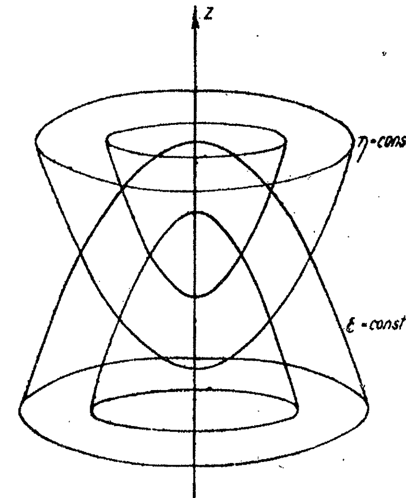


Fig. 15.2. — Coordonate parabolice.

posibile ale lui m_s $\left(m_s = \dfrac{1}{2}, -\dfrac{1}{2}\right)$ se obțin $2n^2$ stări, în concordanță cu (6.10), adică se obține un grad de degenerescență corect al nivelului de energie cu o valoare dată a lui n.

Într-adevăr, pentru o valoare dată a lui $|m_l|$, suma $n_1 + n_2$ este egală cu $n - |m_l| - 1$, adică se obțin $n - |m_l|$ stări diferite $n_1 = n - |m_l| - 1$, $n_2 = 0$; $n_1 = n - |m_l| - 2$, $n_2 = 1$ ș.a.m.d. Pentru $|m_l| \neq 0$, ținînd seama de degenerare, acest număr mai trebuie înmulțit cu 2. Pentru a găsi numărul total al stărilor, însumarea trebuie făcută pentru $|m_l| = 0, 1, 2, \ldots, n-1$, ceea ce dă

$$n + \sum_{|m_l|=1}^{n-1} 2(n - |m_l|) = n + 2n(n+1) - n(n-1) = n^2.$$

Trebuie subliniat că aceste n^2 stări sînt altele decît cele n^2 stări cu valori date ale lui n, l și m_l, care au fost analizate în § 6.3 și cărora le corespund funcțiile de undă (6.40) dependente de coordonatele r, θ și φ. Stărilor cu n_1, n_2 și l dați le corespund funcțiile

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = f_{n_1|m_l|}(\xi) f_{n_2|m_l|}(\eta)\, \Phi_{m_l}(\varphi), \tag{15.23}$$

care sînt combinații liniare ale funcțiilor (6.40), referitoare la aceeași valoare a lui m_l, însă la valori diferite ale lui l. Este important faptul că, spre deosebire de funcțiile (6.40), funcțiile (15.23) nu mai sînt pare sau impare. De aceea valoarea medie a energiei de perturbare (15.3), luată în raport cu aceste funcții, nu trebuie să fie în mod obligatoriu nulă, așa cum se obține în cazul medierii după funcțiile (6.40), care are o anumită paritate.

Într-un cîmp electric omogen, numerele cuantice n_1 și n_2, ca și numărul cuantic m_l, se păstrează, iar energia începe să depindă de valorile acestor numere, fapt care conduce la despicarea nivelului cu n dat în subnivele cu valori diferite ale lui n_1, n_2 și $|m_l|$. Energia suplimentară în cîmp electric, în conformitate cu calculul prin metodele mecanicii cuantice, se exprimă cu ajutorul formulei aproximative

$$\Delta E = A\mathcal{E} + B\mathcal{E}^2 + C\mathcal{E}^3 + \ldots, \tag{15.24}$$

unde coeficientul termenului liniar este diferit de zero și egal cu

$$A = \frac{3h^2}{8\pi^2 m_e e Z} n (n_1 - n_2) = \frac{A_0 n}{Z} (n_1 - n_2). \tag{15.25}$$

Acesta este termenul care joacă rolul principal în cîmpuri care nu depășesc cîteva sute de mii de V/cm și determină despicarea liniară a nivelelor de energie și a liniilor spectrale în funcție de intensitatea $\mathcal{E}$.

Valoarea numerică a constantei $A_0 = \dfrac{3h^2}{8\pi^2 m_e e}$ din (15.25) este

$$A_0 = 1{,}28 \cdot 10^{-20} \frac{\text{erg}}{\text{V/cm}} = 6{,}42 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{V/cm}}, \tag{15.26}$$

adică într-un cîmp cu o intensitate $\mathcal{E} = 2 \cdot 10^4$ V/cm, $A_0\mathcal{E} = 1{,}28$ cm^{-1} și despicarea prin efect Stark a nivelelor hidrogenului depășește apreciabil (chiar pentru nivelul cu $n = 2$) despicarea condiționată de structura fină (vezi fig. 6.11, p. 222). Ca urmare, în cîmpuri de ordinul zecilor de mii de V/cm, putem să nu ținem seama de interacțiunea spin-orbită la calculul efectului Stark.

În conformitate cu formula (15.25), despicarea nu depinde în mod direct de valoarea m_l și este determinată numai de diferența dintre numerele cuantice parabolice $n_1 - n_2$, fiind un multiplu întreg al mărimii $A_0\mathcal{E}n$ (pentru $Z = 1$). În conformitate cu (15.22), diferența $n_1 - n_2$ ia toate valorile întregi cuprinse între $(n-1) - 0 = n-1$ și $0 - (n-1) = -n + 1$, adică în total $2(n-1) + 1 = 2n - 1$ valori. În mod corespunzător se obțin $2n - 1$ subnivele echidistante și dispuse în mod simetric. Pentru $n = 2$ și $n = 3$, aceste subnivele sînt arătate în schema din figura 15.3. În partea stîngă a figurii sînt trecute valorile numerelor cuantice m_l, n_1 și n_2. Ele capătă valorile determinate de formulele (15.20) — (15.22). Multiplicitatea g' a degenerării subnivelelor fără luarea în considerare a spinului este 1 și 2 pentru $n = 2$ și 1, 2 și 3 pentru $n = 3$, iar cu luarea în considerare a spinului, ea se dublează, fiind egală cu $g = 2g'$. Suma gradelor de degenerescență a tuturor subnivelelor se înțelege că este $2n^2$.

Tabloul de despicare a liniilor spectrale se determină, ca și în cazul efectului Zeeman, prin despicarea nivelelor care se combină și cu ajutorul regulilor de selecție (4.157) pentru m_l (m_s nu variază, adică $\Delta m_s = 0$). Pentru $\Delta m_l = 0$ se obțin componentele π, cărora le corespunde un moment de dipol al tranziției paralel cu cîmpul, iar pentru $\Delta m_l = \pm 1$ se obțin

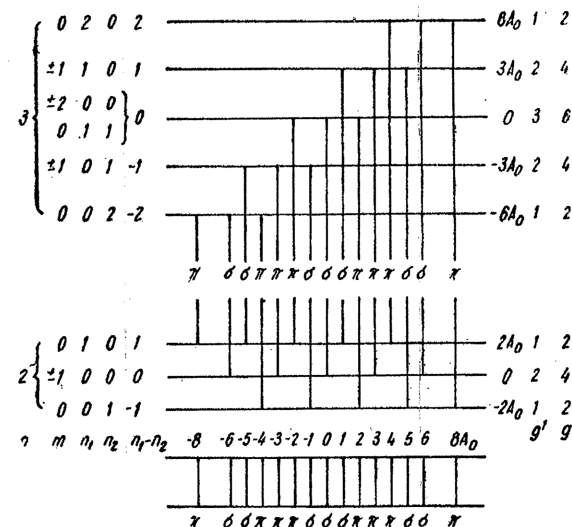


Fig. 15.3. — Subnivelele despicării Stark pentru $n = 2$ și $n = 3$ și tranzițiile posibile dintre ele.

componentele σ, cărora le corespunde un moment de dipol al tranziției perpendicular pe cîmp. Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive, componentele π se caracterizează cu ajutorul oscilatorului liniar orientat după direcția cîmpului, iar componentele σ cu ajutorul oscilatorului circular situat într-un plan perpendicular.

În cazul unei observări transversale, polarizarea componentelor este aceeași ca și în cazul efectului Zeeman, iar în cazul unei orientări longitudinale, cînd există numai componente σ, polarizarea nu are loc. Aceasta se explică prin suprapunerea componentelor polarizate la dreapta și stînga cu $\Delta m_l = 1$ și $\Delta m_l = -1$ (și anume a componentelor $m_l + 1 \to m_l$ și $-m_l - 1 \to -m_l$) din cauza independenței energiei față de semnul lui m_l.

În schema din figura 15.3 sînt arătate tranzițiile posibile, iar în partea de jos a figurii tabloul de despicare $n = 3 \to n = 2$, adică a primului termen H_α din seria Balmer. Tabloul de despicare al liniilor este simetric atît în ceea ce privește dispunerea componentelor, cît și în ceea ce privește distri-

buția intensităților. Ultima poate fi calculată, iar componentele σ și π exterioare se constată a fi destul de slabe. Un tablou analog de despicare se obține și pentru alte linii ale atomului de hidrogen.

În cîmpuri foarte intense se observă abateri ale despicării față de legea liniară, abateri condiționate de termenii următori ai dezvoltării (15.24), și în primul rînd de termenul pătratic $B\mathscr{E}^2$, care se resimte mult în cazul unei intensități a cîmpului $\mathscr{E}$ care depășește 10^5 V/cm. Coeficientul B se determină cu ajutorul formulei

$$B = -\frac{h^6}{1024\,\pi^6 m_e^3 e^6}\left(\frac{n}{Z}\right)^4 [17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m_l^2 + 19] =$$

$$= B_0\left(\frac{n}{Z}\right)^4 [17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m_l^2 + 19], \tag{15.27}$$

unde valoarea numerică a constantei $B_0 = -\dfrac{h^6}{1024\,\pi^6 m_e^3 e^6}$ este

$$B_0 = -1{,}04 \cdot 10^{-31}\frac{\text{erg}}{(\text{V/cm})^2} = 5{,}22 \cdot 10^{-16}\frac{\text{cm}^{-1}}{(\text{V/cm})^2}. \tag{15.28}$$

Spre deosebire de termenul liniar, termenul pătratic dă un tablou de despicare asimetric, și anume provoacă o deplasare a subnivelelor în jos; existența dependenței de m_l^2 conduce la o despicare în continuare a tuturor subnivelelor pentru care gradul de degenerescență (cu luarea în considerare a spinului) este mai mare de doi. În cîmpuri care depășesc $4 \cdot 10^5$ V/cm, se resimte și termenul cubic $C\mathscr{E}^3$ din dezvoltarea (15.24), care și el a fost calculat. Studiul efectului Stark pentru liniile hidrogenului în cîmpuri foarte intense, pînă la cîmpuri de ordinul a 10^6 V/cm, arată o bună concordanță între teorie și experiență. Despicările în astfel de cîmpuri ating sute de cm^{-1}.

Calculul efectului Stark se face în conformitate cu teoria mecanicii cuantice a perturbațiilor, pornindu-se de la expresia (15.3) a energiei de perturbare. În primă aproximație a teoriei perturbațiilor se obține un termen liniar, în cea de-a doua unul pătratic, iar în cea de-a treia unul cubic. Uneori, vorbindu-se despre termenul liniar, se spune efect Stark de ordinul întîi, în cazul termenului pătratic efect Stark de ordinul doi ș.a.m.d.

Pînă în prezent am analizat în cazul hidrogenului efectul Stark în cîmpuri intense, în care poate fi neglijată structura fină. Se poate tot atît de bine calcula despicarea în cîmpuri slabe cînd este satisfăcută condiția (15.9) și în cîmpuri intermediare cînd are loc relația (15.11) (vezi [134], p. 375). Distanțele dintre nivelele inițiale ale structurii fine sînt determinate în acest caz de mărimea interacțiunii spin-orbită; trebuie avut de asemenea în vedere faptul că pentru atomul de hidrogen coincid (cu o precizie pînă la deplasarea nivelelor, vezi § 6,6 p. 227) nivele cu valori $l = j - 1/2$ și $l = j + 1/2$ pentru o valoare dată a lui j. Ca urmare a acestui fapt, în cîmpuri slabe, ca și în cîmpuri intense, se observă un efect Stark liniar. În cîmpuri intermediare, alături de termenul liniar apare și termenul pătratic. Cu ocazia trecerii la cîmpuri intense, interacțiunea spin-orbită poate fi luată în considerare sub forma unei corecții care condiționează structura fină a subnivelelor de despicare Stark. Ca și corecția analogă din cazul efectului Zeeman în cîmpuri intense (vezi (14.58)), această corecție este de forma $\zeta m_l m_s$, unde ζ este o constantă * și conduce la aceea că subnivelele cu $|m_l| \neq 0$ se despică în două subnivele, fiecare cu deplasările $\zeta m_l m_s = 1/2\ \zeta |m_l|$ (pentru $m_l = |m_l|$, $m_s = 1/2$ și pentru $m_l = -|m_l|$, $m_s = -1/2$), $\zeta m_l m_s = -1/2\ \zeta |m_l|$ (pentru $m_l = |m_l|$, $m_s = -1/2$ și pentru $m_l = -|m_l|$, $m_s = 1/2$). Se înțelege că dubla degenerare a subnivelelor în cîmp electric care rezultă din teorema lui Kramers se păstrează. De exemplu, pentru nivelul cu $n = 2$ (vezi fig. 15.3), subnivelul cvadruplu degenerat cu $m_l = \pm 1$, $m_s = \pm 1/2$ se despică în două subnivele dublu degenerate, iar subnivelele dublu degenerate cu $m_l = 0$ și $m_s = \pm 1/2$ în general nu se despică.

* Pentru subnivele diferite, această constantă este diferită, ca urmare a valorilor inițiale l diferite.

Trecerea de la efectul Stark în cîmpuri slabe la efectul Stark în cîmpuri intense se observă nu numai pentru atomul de hidrogen, ci și pentru nivelele atomului de heliu și pentru termenii excitați superiori ai altor atomi, cînd, o dată cu creșterea intensității cîmpului, începe să nu mai fie satisfăcută condiția (15.9). În cîmpuri suficient de intense se obține, ca și în cazul atomului de hidrogen, efectul Stark liniar.

Vom menționa în încheierea acestui paragraf că datorită neegalității cu zero a elementelor de matrice ale energiei suplimentare (15.3), față de două stări apropiate ca energie și cu paritate diferită, este posibilă o tranziție neradiativă între aceste stări, tranziție a cărei probabilitate este cu atît mai mare, cu cît nivelele sînt mai apropiate. Tocmai datorită unor asemenea tranziții în experiențele lui Lamb, cu ocazia despicării în cîmp magnetic a nivelului $2\,^2S_{1/2}$ în două subnivele α ($m = 1/2$) și β ($m = -1/2$), ultimul se constată a fi mai puțin stabil (vezi p. 481).

În prezența cîmpului electric, starea β interacționează cu starea e, corespunzătoare subnivelului $m = 1/2$ a nivelului $2\,^2P^0_{1/2}$ * și cum nivelul $2\,^2P^0_{1/2}$ nu este metastabil, se micșorează și stabilitatea stării β. Este posibilă și interacțiunea stării α cu starea f ($m = -1/2$), însă, o dată cu creșterea cîmpului magnetic, subnivelele corespunzătoare se depărtează (în timp ce subnivelele β și e se intersectează pentru $H \approx 540$ de gauss) și probabilitatea tranziției neradiative este mică.

§ 15.4. LĂRGIREA PRIN EFECT STARK A LINIILOR SPECTRALE

Lărgirea liniilor spectrale ale unei particule din gaz ca urmare a ciocnirilor dintre această particulă și alte particule de gaz rezultă, în conformitate cu teoria statistică (vezi p. 186), ca urmare a modificării pozițiilor nivelelor de energie cu ocazia interacțiunii dintre particula dată și cele înconjurătoare. Modificarea pozițiilor nivelelor de energie — deplasarea și despicarea lor — reprezintă, așa cum am mai menționat, efectul Stark ca urmare a acțiunii cîmpurilor electrice ale particulelor înconjurătoare. Un asemenea punct de vedere are un sens fizic atunci cînd durata ciocnirilor este suficient de mare și cînd cîmpurile electrice pot fi considerate lent variabile, cvasistatice, fapt care constituie ipoteza de bază a teoriei statistice.

Un anumit contur al liniei spectrale considerate, condiționat de lărgirea datorită ciocnirilor, este, în conformitate cu această concepție, rezultatul faptului că modificarea poziției nivelelor în momentul tranziției, pentru diverse particule de un anumit tip, este diferită din cauza deosebirii dintre distanțele momentane dintre aceste particule și particulele cu care primele se ciocnesc. În mod corespunzător, pentru o anumită particulă emițătoare sau absorbantă, frecvența ν a tranziției diferă de frecvența ν_0 a tranziției corespunzătoare particulei izolate și, mediind după toate pozițiile posibile ale particulelor care înconjură particula dată, în locul frecvenței ν se obține un ansamblu de frecvențe care constituie conturul liniei. Aspectul acestui

* Interacțiunea subnivelelor β și e ($\Delta m = 1$) are loc în cazul unui cîmp electric perpendicular pe cîmpul magnetic; tocmai în acest fel este orientat cîmpul electric care ia naștere ca urmare a inducției electromagnetice, vezi nota de la p. 482.

contur depinde de caracterul cîmpurilor electrice create de particulele înconjurătoare și care determină despicarea prin efect Stark a nivelelor de energie, cum și de proprietățile particulelor considerate, fapt care determină mărimea despicării și dependența ei de intensitatea cîmpurilor (pătratică, liniară sau de alt tip). În același timp, mărimea intensității cîmpului particulei care determină despicarea depinde de distanța R a acesteia față de particula considerată. Cîmpul ionilor descrește ca $1/R^2$, cîmpul moleculelor care au un moment de dipol permanent ca $1/R^3$, cîmpul atomilor și moleculelor care nu au moment de dipol încă mai rapid. În cazul efectului Stark liniar, despicarea descrește tot ca $1/R^k$, unde k este exponentul puterii care caracterizează modul de descreștere cu distanța a cîmpului ($k = 2$ pentru ioni, $k = 3$ pentru molecule dipolare) ; în cazul efectului Stark pătratic, ca $1/R^{2k}$, adică considerabil mai rapid. Cu cît despicarea descrește mai rapid cu distanța, cu atît lărgirea liniilor spectrale este mai mică, deoarece un număr cu atît mai mic de ciocniri provoacă o despicare apreciabilă. O dată cu creșterea densității ρ a gazului, distanțele medii dintre particule descresc ca $1/\sqrt[3]{\rho} = \rho^{-\frac{1}{3}}$ și în mod corespunzător despicarea crește ca $1/R^k \sim \rho^{k/3}$ în cazul efectului Stark liniar și ca $\frac{1}{R^{2k}} \sim \rho^{2k/3}$ în cazul efectului Stark pătratic.

Menționăm că în cazul studierii acțiunii cîmpurilor particulelor înconjurătoare asupra unei particule date trebuie avut în vedere faptul că aceste cîmpuri sînt neomogene [24], [235]. Într-un cîmp neomogen, concomitent cu interacțiunea *dipolară* obișnuită dintre particule, care în cazul acțiunii ionului asupra unui atom, considerat ca o sarcină punctuală, este proporțională cu $1/R^2$, apar interacțiuni de ordine superioare, proporționale cu $\frac{1}{R^3}, \frac{1}{R^4}, \ldots$ Interacțiunea *cvadripolară*, proporțională cu $1/R^3$, poate juca un rol deosebit de important în cazurile cînd într-un cîmp omogen se obține un efect Stark pătratic. În cazul acțiunii unei sarcini punctuale asupra atomului, această interacțiune cvadripolară condiționează despicarea proporțională cu $1/R^3$, în timp ce luarea în considerare a efectului Stark pătratic într-un cîmp omogen dă descreșterea despicării proporțional cu $1/R^4\left(k = 2, \frac{1}{R^{2k}} = \frac{1}{R^4}\text{, vezi mai sus}\right)$, adică mai rapid.

Energia de interacțiune a atomului a cărui sarcină nucleară este Ze cu ionul avînd sarcina e_1; este

$$V = \frac{Zee_1}{R} - \sum_{i=1}^{z} \frac{ee_1}{r_i'}, \tag{15.29}$$

unde R este distanța dintre ion și nucleu, iar r_i' distanța dintre electronul i și ion (vezi fig. 15.4). Scriind r_i' sub forma

$$r_i' = \sqrt{R^2 + r^2 - 2R_i \cos\vartheta_i} = \sqrt{R^2 + r_i^2 - 2Rz_i} = R\sqrt{1 - \frac{2z_i}{R} + \left(\frac{r_i}{R}\right)^2} \tag{15.30}$$

și dezvoltînd această expresie în serie după puterile lui r_i, obținem

$$V = \frac{Zee_1}{R} - \sum_{i=1}^{z} \frac{ee_1}{R}\left[1 - \frac{2z_i}{R} + \left(\frac{r_i}{R}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}} =$$

$$= -\frac{e_1 \sum_i ez_i}{R^2} - \frac{3e_1 \frac{1}{2} \sum_i e\left(z_i^2 - \frac{1}{3} r_i^2\right)}{R^3} + \ldots, \tag{15.31}$$

unde primul termen dă energia de interacțiune dipolară a atomului în cîmpul electric $\mathcal{E} = \frac{e_1}{R^2}$ al ionului, proporțională cu componenta $P_z = -\sum_i ez_i$ a vectorului momentului de dipol, iar cel de-al doilea termen dă energia interacțiunii lui cvadripolare, proporțională cu componenta $Q_{zz} = -\sum e\left(z_i^2 - \frac{1}{3} r_i^2\right)$ a tensorului momentului de cvadripol (vezi (4.76)).

În cazul cînd medierea termenului de dipol din (15.31) dă valoarea zero (lipsa efectului Stark liniar), energia suplimentară în prima aproximație a teoriei perturbațiilor este determinată de termenul de cvadripol și poate fi mult mai mare decît energia suplimentară în a doua aproximație, condiționată de primul termen (și corespunzătoare efectului Stark pătratic).

Dacă se analizează interacțiunea atomului cu o moleculă dipolară și nu cu un ion, interacțiunea dipolară este proporțională cu $1/R^3$, iar cea cvadripolară cu $1/R^4$, în timp ce efectul Stark pătratic în acest caz este proporțional cu $1/R^6$ $\left(k = 3, \frac{1}{R^{2k}} = \frac{1}{R^6}\right)$. Atît în acest caz, cît și în altele, interacțiunea cvadripolară ce se obține la luarea în considerare a neomogenității cîmpului poate fi, așa cum arată evaluările, cauza principală a lărgirii liniilor spectrale [24], [233].

Conturul liniei condiționat de despicarea Stark poate fi calculat cu aproximație folosind teoria statistică. Aspectul concret al conturului depinde de legea de descreștere a despicării cu distanța.

În cazul cel mai simplu, cînd acțiunea perturbatoare asupra particulei este determinată de o singură particulă așezată cel mai aproape *, conturul liniei este dat de formula [24]

$$J(\nu) = A\frac{n_0 C_s^{\frac{3}{s}}}{s\,|\nu - \nu_0|^{\frac{3}{s}+1}} e^{-\left(\frac{\overline{\Delta\nu}}{\nu - \nu_0}\right)^{\frac{3}{s}}}, \tag{15.32}$$

unde n_0 este numărul de particule din unitatea de volum, iar A un coeficient de proporționalitate. Aici $\overline{\Delta\nu}$ este variația medie a frecvenței, exprimată prin intermediul distanței medii $\overline{R}$ dintre particula perturbatoare și cea dată prin formula $\overline{\Delta\nu} = \frac{C_s}{\overline{R}_s}$, unde $s = k$ în cazul efectului Stark liniar și $s = 2k$ în

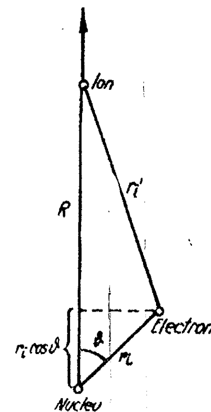


Fig. 15.4. — Interacțiunea dintre atom și ion.

* Aceasta corespunde luării în considerare numai a ciocnirilor duble, ceea ce este admisibil în cazul unor densități de gaz nu prea mari.

cazul celui pătratic, iar C_s o constantă care determină valoarea absolută a variației frecvenței și care depinde de mărimea absolută a despicării prin efect Stark. Dat fiind că distanța medie dintre particule este proporțională cu $\frac{1}{\sqrt[3]{n_0}} = n_0^{-\frac{1}{3}}$, $\overline{\Delta\nu} \sim n_0^{s/3}$, adică este proporțională cu $\rho^{s/3}$, unde ρ este densitatea gazului, în conformitate cu cele spuse mai sus (vezi p. 502).

Conturul (15.32) diferă de conturul de tipul (5.136) caracteristic pentru teoria șocurilor (vezi p. 186). Numai pentru $s = k = 3$ pentru $|\nu - \nu_0| \gg \Delta\nu$ mari, aceste contururi coincid.

16

Momentele nucleare și studiul lor spectroscopic

§ 16.1. CARACTERIZAREA GENERALĂ A MOMENTELOR NUCLEARE

O caracteristică foarte importantă a nucleelor atomice o constituie momentele lor mecanice și momentele magnetice și electrice legate de primele, momente care condiționează structura hiperfină a nivelelor de energie ale atomilor și moleculelor (vezi cap. 1, pag. 39). Principalele metode de cercetare a momentelor nucleare sînt diferite metode spectroscopice; din categoria lor fac parte metodele optice de studiu al structurii hiperfine a liniilor spectrale cu ajutorul aparatelor cu o mare putere de rezoluție, metodele de rezonanță magnetică în fascicule moleculare, metode de absorbție în domeniul radiofrecvențelor. Ca urmare a cercetărilor spectroscopice cu privire la momentele nucleare a fost adunat, mai ales în ultimii ani, datorită metodelor radiospectroscopice, un material foarte bogat, pe baza căruia se pot trage o serie de concluzii cu privire la structura nucleului atomic.

Ideea că structura hiperfină a liniilor spectrale este condiționată de momentele nucleelor a fost formulată pentru prima oară în 1924 de către Pauli [189]. Primele determinări ale momentelor nucleare au fost efectuate în anii 1927—1928 pe baza studiului acestei structuri prin metode optice, apoi în anii 1938—1940 au fost aplicate metodele de rezonanță magnetică în fascicule moleculare și, în sfîrșit, începînd din anii 1947—1948, se utilizează pe scară largă metodele de absorbție în domeniul radiofrecvențelor, și în primul rînd metoda de rezonanță paramagnetică nucleară. Interpretarea rezultatelor obținute este legată în primul rînd de modelele păturilor nucleare, mai ales de modelul interacțiunii spin-orbită intense din nucleu, propus în 1949 de Goppert—Mayer [277] și de Jensen, Haxel și Suess [278], cum și de modelul dinamic al nucleului deformabil, dezvoltat de Å. Bohr [279].

În capitolul de față vom dezvolta bazele teoriei momentelor nucleare și unele aplicații ale acestor ipoteze pentru intepretarea rezultatelor cercetărilor spectroscopice fără a ne opri la amănuntele teoriei și fără a analiza în detaliu modelele nucleare (ele sînt expuse pe scurt în ultimul paragraf al capitolului). Vom începe cu caracteristicile generale ale momentelor nucleare.

Pătratul momentului mecanic de spin al nucleului se determină cu ajutorul formulei $\mathbf{I}^2 = I(I+1)$ (vezi tabela 2.1, p. 55), unde numărul cuantic I — spinul nucleului — ia valorile *întregi* $I = 0, 1, 2, \ldots$ pentru nuclee cu A par și *semiîntregi* pentru nuclee cu A impar; numărul de masă A este egal cu numărul nucleonilor (al protonilor și neutronilor), care constituie nucleul studiat. Proiecția I_z a momentului mecanic nuclear $\mathbf{I}$ pe o direcție z, arbitrar aleasă, ia $2I+1$ valori $m_I = I, I-1, \ldots, -I$.

Pentru protoni și neutroni, valoarea spinului este semiîntreagă și egală cu 1/2:

$$I_p = I_n = \frac{1}{2}. \tag{16.1}$$

În conformitate cu legile de compunere a momentelor cinetice (vezi § 2.4, mai ales p. 58) rezultă că spinul nucleelor formate dintr-un număr par de nucleoni este întreg, iar spinul nucleelor formate dintr-un număr impar de nucleoni — semiîntreg. În particular pentru deuteron, nucleul hidrogenului greu (deuteriu), format dintr-un proton și un neutron, $I = 1$. În acest caz, cu ocazia compunerii a două momente egale cu 1/2, din cele două orientări relative posibile, paralelă și antiparalelă ($I = 1$ și, respectiv, $I = 0$), se realizează prima.

Trebuie avut în vedere că spinul total al nucleului nu se determină în cazul general prin suma $\mathbf{I} = \sum_i \mathbf{I}_i$ a spinilor diverșilor nucleoni, ci prin suma totală a momentelor de spin și orbitale ale nucleonilor:

$$\mathbf{I} = \sum_i \mathbf{I}_i + \sum_i \mathbf{l}_i, \tag{16.2}$$

unde $\mathbf{l}_i$ este momentul orbital al nucleonului i din nucleu (amănunte vezi mai jos, § 16.6, p. 544). Însă, dat fiind că valorile momentelor orbitale se determină, analog cu cazul electronilor din atom (vezi (6.3)), prin numere cuantice întregi, ultima împrejurare nu se resimte asupra dependenței valorilor I, întregi și semiîntregi, de paritatea lui A.

În conformitate cu legătura generală din mecanica cuantică dintre spin și tipul statisticii cuantice (vezi p. 87), conform căreia în cazul unui spin semiîntreg are loc statistica Fermi-Dirac (funcții de undă antisimetrice ale sistemului), iar în cazul unui spin întreg statistica Bose-Einstein (funcții de undă simetrice ale sistemului), nucleele cu A impar (I semiîntreg) se supun statisticii Fermi-Dirac) iar nucleele cu A par (I întreg) statisticii Bose-Einstein. Stările lor sînt descrise în mod corespunzător de funcții de undă antisimetrice, respectiv simetrice. Existența la nucleoni a unor momente orbitale întregi nu modifică statistica.

O importanță apreciabilă pentru momentele nucleare o are nu numai paritatea numărului total A de particule din nucleu, ci și paritatea numărului protonilor și a numărului neutronilor. Numărul protonilor din nucleu este egal cu sarcina lui, Z, iar numărul neutronilor cu $A-Z$. Toate nucleele pot fi împărțite în patru tipuri:

1) nuclee par-pare : Z par, $A-Z$ par (A par),
2) nuclee par-impare : Z par, $A-Z$ impar (A impar),
3) nuclee impar-pare : Z impar, $A-Z$ par (A impar),
4) nuclee impar-impare : Z impar, $A-Z$ impar (A par).

În primul și ultimul caz, numărul de masă A este par și, prin urmare, spinul I este întreg, în cel de-al doilea și cel de-al treilea caz A este impar și, prin urmare, spinul I este semiîntreg.

Pentru nuclee par-pare, așa cum arată experiența și cum rezultă din concepțiile cu privire la păturile nucleare (vezi mai jos, p. 549), spinul este totdeauna nul. Dimpotrivă, nucleele impar-impare au în general un spin diferit de zero. În particular, pentru nucleul de azot N^{14} ($Z = 7$, $A - Z = 7$), $I = 1$.

Pentru nucleele par-impare și impar-pare (A impar), spinul este totdeauna diferit de zero și valoarea lui minimă este 1/2.

Trebuie menționat că peste jumătate (162 din 273) din numărul total al nucleelor stabile (izotopi stabili) sînt nuclee par-pare care au un spin $I = 0$. Aproape toate celelalte nuclee stabile sînt par-impare sau impar-pare (aproximativ în aceeași proporție, 56 și, respectiv, 50*) și au, prin urmare, un spin semiîntreg. Din categoria nucleelor stabile impar-impare fac parte doar cinci nuclee: D^2, Li^6, B^{10}, N^{14} și V^{50}; ele au toate un spin întreg diferit de zero (avînd valoarea 6 pentru V^{50}, 3 pentru Li^6 și 1 pentru celelalte nuclee).

Pînă în prezent am discutat numai despre momentele mecanice ale nucleelor. Nucleele cu un spin $I \geqslant 1/2$ au momente *magnetice*, iar nucleele cu un spin $I \geqslant 1$ *momente electrice*. După cum se știe, momentele electrice și magnetice pot fi de diverse ordine (vezi p. 113), și anume de ordinul

$$n = 2, 2^2, 2^3, \ldots, 2^l, \ldots, \text{ unde } l = 1, 2, 3, \ldots \tag{16.3}$$

În felul acesta sînt posibili *multipoli* de ordinul 2^l (l întreg).

În cazul momentelor electrice avem: momentul de ordinul doi — momentul de *dipol* electric obișnuit, format de două sarcini egale ca mărime și opuse ca semn, situate la o anumită distanță; momentul de ordinul patru — momentul electric de *cvadripol*, format din doi dipoli egali în valoare absolută și avînd orientări opuse (vezi p. 115 și fig. 4.4); momentul de ordinul opt — momentul electric de *octupol*, format din doi cvadripoli de semn opus ș.a.m.d. Numărul total al sarcinilor, pozitive și negative, este egal cu 2^l, de unde și denumirea de dipol, cvadripol ș.a.m.d. (în cazul general multipol). În cazul momentelor magnetice avem în mod analog: momentul de ordinul doi — momentul magnetic de dipol, adică momentul magnetic obișnuit; momentul de ordinul patru, — momentul magnetic de cuadripol, format din două momente magnetice cu o orientare opusă; momentul de ordinul opt — momentul magnetic de octupol ș.a.m.d.

Cîmpul (electric, respectiv magnetic) descrește cu distanța r față de locul unde se află sarcinile sau momentele magnetice: pentru dipol proporțional cu $1/r^3$, pentru cuadripol proporțional cu $1/r^4$ și, în general, pentru un 2^l — pol proporțional cu $1/r^{2+l}$**.

* Fără a avea în vedere neutronul ($Z = 0$, $A - Z = 1$) și protonul ($Z = 1$, $A - Z = 0$).

** O sarcină izolată poate fi considerată ca avînd un moment de ordinul întîi (în (16.3)) ei îi corespunde $l = 0$; în acest caz cîmpul descrește proporțional cu $1/r^2$).

Cîmpul unui sistem arbitrar de particule în mişcare, avînd sarcini şi momente magnetice, se poate caracteriza prin indicarea valorilor momentelor electrice şi magnetice de diverse ordine. Se poate arăta într-o formă generală ([30] vezi § 19,8, p. 670) că pentru nuclee sînt posibile momente magnetice de multipol cu l impari, adică momentul de dipol ($l = 1$), de octupol ($l = 3$) ş.a.m.d., cum şi momentele electrice de multipol cu l pari, adică momentul de cvadripol ($l = 2$), momentul de hexadecapol ($l = 4$) şa.m.d. În acelaşi timp, un nucleu cu spinul I poate avea un moment cu $l \leqslant 2I$, adică cu $l = 1$ pentru $I = 1/2$, cu $l = 1,2$ pentru $I = 1$, cu $l = 1, 2, 3$ pentru $I = 3/2$ ş.a.m.d. În felul acesta avem:

$I = 0$	$I = 1/2$	$I = 1$	$I = 3/2$	$I = 2$	$I = 5/2$	. . . .
$l = 0$	$l \leqslant 1$	$l \leqslant 2$	$l \leqslant 3$	$l \leqslant 4$	$l \leqslant 5$	. . . .
momentele lipsesc	dipol magnetic					$(n = 2)$
		cvadripol electric				$(n = 4)$
			octupol magnetic			$(n = 8)$
				hexadecapol electric		$(n = 16)$
					. . . .	

Cea mai importantă caracteristică pentru nucleele cu $I \geqslant 1/2$ este existenţa momentului magnetic de dipol (adică a momentului magnetic obişnuit), iar pentru nucleele cu $I \geqslant 1$ existenţa momentului electric de cvadripol, denumit pentru prescurtare pur şi simplu moment nuclear de cvadripol *. Numai în ultima vreme au fost studiate cazuri aparte cînd se face simţită existenţa la nuclee a momentelor magnetice de octupol şi a celor electrice de hexadecapol [33]. Pe viitor ne vom limita la studiul momentelor nucleare magnetice (magnetice de dipol) şi de cvadripol (electrice de cvadripol).

§ 16.2. INTERACŢIUNILE MAGNETICE ŞI ELECTROSTATICE DINTRE MOMENTELE NUCLEARE

Manifestările spectroscopice ale nucleelor şi posibilitatea de determinare a lor prin metode spectroscopice sînt legate de faptul că asupra acestor momente pot acţiona cîmpuri magnetice şi electrice exterioare şi interioare. Interacţinile magnetice şi electrostatice corespunzătoare determină structura nivelelor de energie, care depinde atît de momentele nucleare însăşi, cît şi de caracterul cîmpurilor ce acţionează asupra lor.

Asupra momentelor magnetice ale nucleelor acţionează cîmpuri *magnetice*; energia momentului magnetic în cîmp este proporţională cu

* Fapt care nu poate conduce la ambiguităţi, deoarece nucleele nu pot avea momente magnetice de cvadripol.

mărimea momentului şi intensitatea cîmpului, în conformitate cu formula generală (14.1) $\Delta E = -(\boldsymbol{\mu}\mathbf{H})$ pentru energia unui magnet situat într-un cîmp magnetic $\mathbf{H}$. Acesta poate fi fie un cîmp magnetic exterior, care condiţionează despicarea Zeeman, fie un cîmp magnetic legat de momentele electronice ale atomilor şi moleculelor, care condiţionează interacţiunea momentelor magnetice nucleare cu păturile electronice şi, prin urmare, structura magnetică hiperfină, corespunzătoare, a nivelelor. Sînt posibile de asemenea mici interacţiuni ale momentelor magnetice nucleare cu momentele magnetice de rotaţie ale moleculelor şi, în sfîrşit, interacţiunile momentelor magnetice ale nucleelor între ele; asemenea interacţiuni conduc la o structură şi mai fină.

Asupra momentelor nucleare de cvadripol acţionează cîmpuri *electrice*; energia momentului de cvadripol în cîmp electric este proporţională *cu mărimea momentului şi cu gradientul intensităţii cîmpului*. Dat fiind că pentru un cîmp omogen gradientul este nul, un asemenea cîmp nu influenţează asupra momentului de cvadripol. Asupra lui nu acţionează nici cîmpurile electrice exterioare, din cauza valorilor nici ale gradientelor care se pot obţine experimental. Cîmpuri electrice suficient de neomogene se creează în atomi, molecule şi cristale de către electroni, condiţionînd interacţiunea dintre momentele nucleare de cvadripol şi păturile electronice şi, în consecinţă, structura electrică hiperfină a nivelelor de energie.

Energia de interacţiune a momentului nuclear, magnetic sau electric, de ordinul 2^l în cîmpul respectiv, este proporţională cu mărimea momentului şi cu derivata a $l = 1$-a intensităţii cîmpului, adică cu derivata *a l — a* a potenţialului cîmpului. În felul acesta, pentru momentul de dipol, această interacţiune este proporţională cu însăşi intensitatea cîmpului, pentru momentul de cvadripol cu prima derivată a intensităţii, adică cu gradientul cîmpului, pentru momentul de octupol cu derivata a doua a intensităţii cîmpului şi pentru momentul de hexadecapol cu derivata a treia a intensităţii cîmpului. Ca şi pentru momentele de cvadripol, valori suficient de mari ale derivatelor intensităţii au loc numai pentru cîmpurile intraatomice, datorită cărui fapt asupra momentelor de ordine superioare ($l \geqslant 3$) nu influenţează cîmpurile exterioare. Aceste momente se manifestă în structura hiperfină, dînd deplasări suplimentare ale nivelelor, în afara celor condiţionate de momentele de dipol şi de cvadripol.

Să analizăm mai întîi interacţiunile dintre momentele magnetice nucleare; asemenea momente posedă (vezi p. 507) nucleele cu $I \geqslant 1/2$. Vom porni de la formula pe care am mai menţionat-o, $\Delta E = -(\boldsymbol{\mu}\mathbf{H})$, pe care o vom scrie însă sub forma

$$\Delta E = -(\boldsymbol{\mu}_I \mathbf{H}) = -\mu_I H \cos(\boldsymbol{\mu}_I, \mathbf{H}) = -\mu_{I_z} H, \tag{16.4}$$

unde $\boldsymbol{\mu}_I$ şi μ_{I_z} reprezintă momentul magnetic al nucleului şi proiecţia acestuia pe direcţia preferenţială z. Analog cu (14.31), vom reprezenta momentul $\boldsymbol{\mu}_I$ sub forma (vezi (2.44)) şi (2.57))

$$\boldsymbol{\mu}_I = \gamma \hbar \mathbf{I} = \frac{\gamma}{\gamma_{nucl}} \gamma_{nucl} \hbar \mathbf{I} = g_I \mu_{nucl} \mathbf{I}, \tag{16.5}$$

unde $\mu_{nucl} = \gamma_{nucl} \hbar = \frac{e}{2m_p c} \hbar$ este magnetonul nuclear, iar $g_I = \frac{\gamma}{\gamma_{nucl}}$ *factorul nuclear g*. Drept măsură a mărimii momentului magnetic nuclear

vom lua valoarea maximă a proiecţiei lui μ_{Iz}, egală cu

$$(\mu_{Iz})_{\max} = g_I \mu_{\text{nucl}} (I_z)_{\max} = g_I \mu_{\text{nucl}} I = \mu_I . \qquad (16.6)$$

Formula (16.5) poate fi scrisă, introducînd magnetonul lui Bohr $\mu_B = \frac{m_p}{m_e} \mu_{\text{nucl}}$ (vezi (2.46) şi (2.57)), în felul următor:

$$\mu_I = g_I \frac{m_e}{m_p} \mu_B I = g_I' \mu_B I, \qquad (16.7)$$

unde factorul

$$g_I' = g_I \frac{m_e}{m_p} \qquad (16.8)$$

este foarte mic $\left(g_I\right.$ este de ordinul unităţii, iar $\left.\frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1\,836}\right)$.

Cazul cel mai simplu este acela în care momentul magnetic al nucleului se poate orienta liber în cîmpul magnetic exterior omogen **H**. În acest caz, direcţia cîmpului magnetic reprezintă direcţia preferenţială, proiecţia corespunzătoare μ_{Iz} a momentului $\boldsymbol{\mu}_I$ se cuantifică, luînd valorile

$$\mu_{Iz} = \mu_I \cos(\boldsymbol{\mu}_I, \mathbf{H}) = \mu_I \frac{m_I}{I} = g_I \mu_{\text{nucl}} m_I \quad (m_I = I, I-1, \ldots, -I) \qquad (16.9)$$

şi obţinem $2I+1$ nivele echidistante (vezi (16.4) şi (16.6))

$$\Delta E_{m_I} = -g_I \mu_{\text{nucl}} H m_I = -\frac{\mu_I}{I} H m_I \quad (m_I = I, I-1, \ldots, -I). \qquad (16.10)$$

În mod analog cu formula (14.8), care determină despicarea Zeeman condiţionată de momentele magnetice electronice şi avînd ordinul de mărime $\mu_B H$, formula (16.10) determină despicarea Zeeman condiţionată de momentele magnetice nucleare şi al cărei ordin de mărime este $\mu_{\text{nucl}} H$. Mărimea $\mu_{\text{nucl}} H$ reprezintă unitatea naturală pentru măsurarea acestei despicări, care, ca ordin de mărime, este de o mie de ori mai mică decît despicarea Zeeman normală $\mu_B H$ (vezi p. 445). Pentru magnetonul nuclear, luînd valoarea lui numerică (2.58), obţinem (vezi (14.5))

$$\mu_{\text{nucl}} = 0{,}5050 \cdot 10^{-23}\ \text{erg/gauss} = 0{,}762 \cdot 10^{3}\ \text{s}^{-1}/\text{gauss} = 2{,}54 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}^{-1}/\text{gauss}. \qquad (16.11)$$

În cazul studiului rezonanţei magnetice nucleare în cîmpuri de ordinul 5 000—10 000 de gauss, mărimile despicărilor sînt de ordinul zecimilor de miimi de cm^{-1}. Într-un cîmp $H = 5\,000$ de gauss, $\mu_{\text{nucl}} H = 1{,}27 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$, ceea ce corespunde unei frecvenţe a tranziţiei de rezonanţă dintre subnivelele vecine egală cu 3,8 MHz sau unei lungimi de undă $\lambda = 8 \cdot 10^3$ cm $=$ 80 m, care se situează în domeniul undelor radio scurte.

Menţionăm că în cîmpul magnetic terestru, de ordinul de mărime $H = 0{,}5$ gauss, $\mu_{\text{nucl}} H$ este $1{,}27 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}^{-1} = 3{,}8 \cdot 10^{2}\ \text{s}^{-1}$, ceea ce corespunde unei lungimi de undă $\lambda = 800$ km; au fost observate tranziţii de rezonanţă pentru frecvenţe de ordinul kilohertzilor, rezonanţa magnetică nucleară în cîmpul magnetic terestru [263]. S-a reuşit să se obţină o rezonanţă nucleară în cîmpuri şi mai slabe, pînă la $H \approx 0{,}01$ gauss, pentru o frecvenţă minimă de 40 Hz [263 a].

Observarea cu ajutorul rezonanţei magnetice a tranziţiilor forţate dintre nivelele vecine (16.10) permite să se determine cu o mare precizie valorile $g_I \mu_{\text{nucl}} H = \frac{\mu_I}{I} H$ şi, prin urmare, să se găsească — în cazul unei intensităţi H cunoscute a cîmpului magnetic — mărimile (16.6) ale momentelor magnetice nucleare cu valori date ale spinului. Rezonanţa magnetică, legată de momentele magnetice nucleare, poate fi studiată atît în fascicule moleculare, cît şi prin metoda absorbţiei; în ultimul caz se vorbeşte despre rezonanţa paramagnetică nucleară sau pur şi simplu despre rezonanţa magnetică nucleară (RMN) (vezi p. 440). Ca şi în cazul rezonanţei magnetice, legată de momentele magnetice electronice, cu ocazia tranziţiilor are loc o radiaţie de dipol magnetic conform regulilor de selecţie $\Delta m_I = \pm 1$, şi aceste tranziţii se produc sub acţiunea cîmpului magnetic de frecvenţă foarte înaltă, perpendicular pe cîmpul exterior omogen H.

Probabilităţile tranziţiilor forţate pot fi evaluate în baza formulei (14.76), iar coeficienţii de absorbţie, în cazul rezonanţei paramagnetice nucleare, cu ajutorul formulei (14.74). În formula (14.76) trebuie luat momentul magnetic al tranziţiei, egal ca ordin de mărime cu magnetonul nuclear μ_{nucl}.

Actualmente se utilizează deosebit de frecvent metodele de rezonanţă paramagnetică nucleară atît pentru măsurarea momentelor magnetice nucleare, cît mai ales pentru studiul structurii substanţei în stare condensată, lichidă şi solidă *.

Trebuie subliniat că condiţia de aplicabilitate a formulei fundamentale (16.10) şi a posibilităţii de calculare a lui μ_I în baza acestei formule, pornind de la valorile experimentale ale frecvenţelor de rezonanţă magnetică, constă în existenţa unei orientări libere a momentului magnetic nuclear în cîmpul magnetic exterior, indiferent de alte interacţiuni. Din punct de vedere intuitiv, aceasta înseamnă că momentul $\boldsymbol{\mu}_I$ efectuează liber o mişcare de precesie în jurul direcţiei cîmpului.

Precesia liberă a momentelor magnetice nucleare poate avea loc în mod aproximativ atît în fascicule moleculare, cît şi în substanţă, în cazul egalităţii cu zero a momentelor magnetice electronice, situaţie care, în cazul atomilor şi ionilor, se realizează pentru $J = 0$. În asemenea caz, existenţa păturilor electronice se face simţită numai printr-o oarecare ecranare a momentului magnetic; această ecranare, condiţionată de efectul diamagnetic, este proporţională cu intensitatea cîmpului magnetic şi duce la o deplasare a frecvenţei rezonanţei magnetice. În particular, cu ocazia studiului rezonanţei paramagnetice nucleare în diverse substanţe se observă deplasări, *deplasări chimice*, care depind de compoziţia şi de structura moleculelor de substanţă care

* Expunerea utilizării rezonanţei paramagnetice nucleare pentru cercetarea structurii substanţei se poate găsi în monografiile Andriew [37] şi Lösche [38]. Tot aici, cum şi în monografia lui Grivet [39], se poate găsi descrierea diverselor metode experimentale utilizate (metoda absorbţiei, metoda inducţiei, metodele de impulsuri şi altele, cît şi diversele variante ale acestora).

conţin nuclee cu $\mu_I \neq 0$. Aceste deplasări pot atinge zecimi de procent şi studiul lor în momentul de faţă reprezintă una dintre metodele radiospectroscopice efective de studiu al moleculelor (vezi, de exemplu, [73], [72]).

Sub forma cea mai pură, rezonanţa magnetică a nucleelor şi a particulelor elementare poate fi observată în fascicule de asemenea particule; în cîmpul magnetic prin care trece un asemenea fascicul are loc precesia liberă a momentelor magnetice. În particular, o asemenea metodă a fost utilizată pentru măsurarea momentului magnetic al neutronilor după o schemă analogă cu schema de măsurare a rezonanţei magnetice în fascicule moleculare (vezi fig. 14.14, p. 478; pentru amănunte, vezi [42] p. 172) *.

Foarte important este cazul interacţiunii dintre momentul magnetic al nucleului şi momentul magnetic electronic al atomului respectiv: tocmai această interacţiune determină în primul rînd structura hiperfină a nivelelor de energie şi a liniilor spectrale atomice.

Momentul magnetic al nucleului se orientează în cîmpul magnetic **H** (0), creat de învelişul electronic în punctul unde se găseşte nucleul, şi energia de interacţiune, ţinînd seama de formula generală (16.4), se poate scrie

$$\Delta E = -(\boldsymbol{\mu}_I\, \mathbf{H}(0)). \tag{16.12}$$

Cîmpul magnetic **H** (0) este proporţional cu momentul magnetic al electronului $\boldsymbol{\mu}_J$ şi, prin urmare, în conformitate cu (14.31), şi cu momentul mecanic al electronului **J** ($\boldsymbol{\mu}_J = -g\mu_B \mathbf{J}$). Dat fiind că $\boldsymbol{\mu}_I$ este proporţional cu momentul mecanic al nucleului ($\mu_I = g_I \mu_{\text{nucl}} I$, vezi (16.5)), formula (16.12) poate fi scrisă sub forma

$$\Delta E = A\,(\mathbf{IJ}) = AIJ \cos(\mathbf{I}, \mathbf{J}), \tag{16.13}$$

unde A este *constanta interacţiunii magnetice* care caracterizează mărimea interacţiunii dintre momentele nuclear şi electronic şi care este proporţională cu mărimea momentului magnetic al nucleului (în legătură cu rolul constantei A, vezi § 16.3, p. 522).

Aici avem cazul particular de interacţiune a două momente (vezi formula generală (2.79)). Introducînd momentul mecanic total al atomului

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}, \tag{16.14}$$

care include atît momentul electronic, cît şi pe cel nuclear, putem aplica formula (2.83), în care am luat $J_1 = I$, $J_2 = J$, $J = F$, $E = \Delta E = \Delta E_F^{(\text{magn})}$. În cele din urmă obţinem formula fundamentală pentru structura hiperfină, condiţionată de momentul magnetic al nucleului:

$$\Delta E_F^{(\text{magn})} = A\,\frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2}, \tag{16.15}$$

unde, în conformitate cu legea de compunere a momentelor cinetice (2.21–2.24), numărul cuantic care determină momentul mecanic total este

$$F = I + J,\ I + J - 1, \ldots, |I - J|, \tag{16.16}$$

* Printr-o astfel de metodă s-a reuşit să se măsoare şi momentul magnetic al mezonului μ [271].

adică ia $2J+1$ valori pentru $I \geqslant J$ şi $2I + 1$ valori pentru $I \leqslant J$. Nivelul de energie iniţial al atomului cu un J dat se despică într-un număr corespunzător de nivele de structură hiperfină, iar distanţa dintre nivelele vecine ale acestei structuri este

$$\delta_{F,F+1} = \Delta E_{F+1} - \Delta E_F = A\left\{\frac{(F+1)(F+2)}{2} - \frac{F(F+1)}{2}\right\} = A\,(F+1). \tag{16.17}$$

Distanţa $\delta_{F,F+1}$ este proporţională, în felul acesta, cu $F + 1$. Am obţinut regula intervalelor pentru structura hiperfină, analogă cu regula intervalelor (9.36) pentru despicarea de multipleţi *.

Valoarea absolută a constantei de interacţiune magnetică A este foarte mică în comparaţie cu constanta interacţiunii spin-orbită ζ care intervine în formulele (9.35) şi (9.36), şi care, chiar pentru atomii uşori, este de ordinul cm^{-1}, iar pentru atomii grei atinge sute şi chiar mii de cm^{-1}. Constanta A din formulele (16.15) şi (16.17) este de ordinul miimilor şi sutimilor de cm^{-1}; valorile ei maxime ating zecimi de cm^{-1}.

În molecule, în afară de interacţiunile dintre momentele magnetice nucleare şi momentele magnetice electronice, au loc interacţiuni între momentele magnetice nucleare şi momentele magnetice de rotaţie. Formulele (16.13) şi (16.17) sînt aplicabile şi în acest caz dacă prin J înţelegem momentul mecanic de rotaţie al moleculei. Constanta interacţiunii magnetice A, ca urmare a valorilor mici ale momentelor magnetice de rotaţie ale moleculelor (care, ca ordin de mărime, sînt egale cu magnetonul nuclear (vezi p. 66)), este extrem de mică, ea reprezentînd milionimi de cm^{-1}.

În molecule şi în sisteme condensate sînt posibile şi interacţiuni ale momentelor magnetice nucleare între ele. Aceste interacţiuni sînt şi ele extrem de mici.

Să analizăm acum interacţiunile momentelor nucleare de cvadripol care există la nucleele cu $I \geqslant 1$ (vezi p. 507).

Existenţa la nuclee a momentelor de cvadripol este determinată de faptul că distribuţia sarcinii în nucleu nu se bucură de o simetrie sferică. Dacă sarcina pozitivă a nucleului Ze ar fi fost distribuită într-un mod cu simetrie sferică, atunci nucleul nu ar fi posedat momente electrice: de cvadripol sau de ordine superioare (momente de ordinul 2^l, unde $l = 2, 4, \ldots$; vezi mai sus, p. 507). Dacă considerăm că nucleul nu este sferic şi are o formă alungită sau turtită cu un centru de simetrie şi cu o axă de simetrie (vezi fig. 16.1 *a* şi *b*), ceea ce este în acord cu concepţiile teoretice despre un nucleu capabil să sufere deformări, un asemenea nucleu are momente electrice. Cîmpul electric al unui nucleu alungit sau turtit poate fi reprezentat ca o suprapunere dintre cîmpul unei sfere încărcate, echivalent cu cîmpul sarcinii punctuale concentrate în centrul ei, şi cîmpul sarcinilor pozitive şi negative dispuse pe suprafaţa sferei şi care în mod aproximativ redau cîmpul cvadripolului. *Momentul de cvadripol* al unui

* Cuplajul dintre vectorii componenţi ai lui **I** (vezi (16.2) şi vectorii componenţi ai lui **J** vezi (9.2)) nu este perturbat de interacţiunea slabă (16.13).

33 – c. 168

asemenea nucleu se determină cu ajutorul formulei

$$\int_V (3\zeta^2 - r^2)\,\rho\,\mathrm{d}\tau = eQ, \qquad (16.18)$$

unde ρ este densitatea sarcinii electrice în punctul cu coordonatele ξ, η, ζ (axa de simetrie a nucleului este aleasă drept axă ζ), aflat la distanţa r

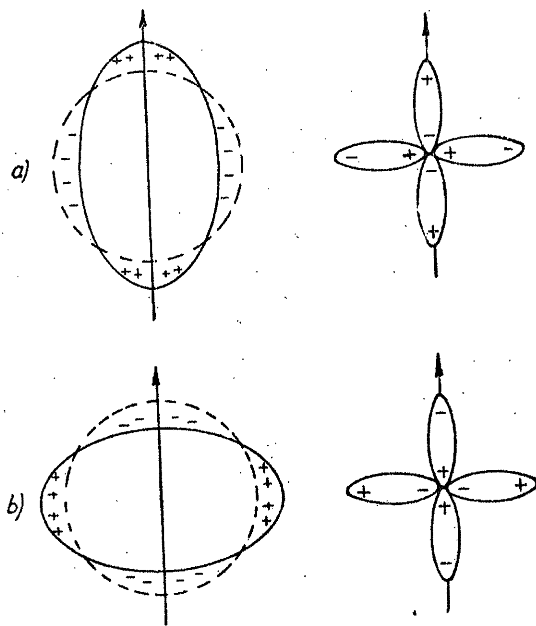


Fig. 16.1. — Forma nesferică a nucleului: *a* — forma alungită; *b* — forma turtită.

faţă de centrul nucleului, iar integrarea se face după întregul volum al nucleului. Sarcina totală a nucleului este $\int \rho\,\mathrm{d}\tau = Ze$ şi momentul de cvadripol are dimensiunea unei sarcini înmulţite prin pătratul unei lungimi, adică mărimea Q are dimensiunea pătratului unei lungimi. În mod corespunzător, momentul de cvadripol se exprimă de obicei în cm², indicîndu-se valorile lui Q şi nu eQ. Momentele nucleare de cvadripol au ordinul de mărime 10^{-26} — 10^{-24} cm², adică sînt de ordinul secţiunii transversale a nucleului. După cum se ştie, raza r a nucleului este de 10^{-13}—10^{-12} cm şi în mod corespunzător r^2 este de ordinul a 10^{-26}—10^{-24} cm². Deseori se utili-

zează o unitate specială pentru măsurarea secţiunii transversale a nucleelor, *barnul* 1 barn $= 10^{-24}$ cm². În mod corespunzător, momentele nucleare de cvadrupol se pot exprima în barni.

În cazul unui nucleu sferic, momentul de cvadripol (16.18) se anulează în mod automat *. În cazul unui nucleu alungit el este pozitiv, iar în cazul unui nucleu turtit este negativ. Aceasta se vede imediat din figura 16.1, dacă se ţine seama de faptul că momentul de cvadripol este determinat numai de sarcinile pozitive şi negative excedentare, dispuse lîngă suprafaţa sferei.

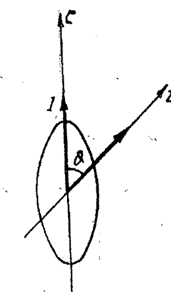


Fig. 16.2. — Orientarea reciprocă a momentului nucleului şi a unui cîmp electric neomogen.

Energia nucleului care are un moment de cvadripol (16.18) într-un cîmp electric neomogen, orientat după axa z şi înclinat cu un unghi ϑ faţă de axa de simetrie ζ a nucleului (fig. 16.2), este de forma (pentru demonstraţie vezi [32])

$$\Delta E = -\frac{1}{4} eQ \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}\left(\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}\right), \qquad (16.19)$$

unde $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}$ este gradientul cîmpului electric **. Datorită simetriei axiale a nucleului, momentul mecanic al nucleului este orientat după axa ζ. Pentru un atom, cîmpul electric creat de norul electronic are o simetrie axială faţă de direcţia momentului mecanic electronic $\mathbf{J}$ şi, în felul acesta, ϑ reprezintă unghiul dintre vectorii $\mathbf{I}$ şi $\mathbf{J}$. Obţinem astfel energia de interacţiune (16.19) sub forma

$$\Delta E = -\frac{1}{4} eQ \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}\left(\frac{3}{2}\cos^2(\mathbf{I}, \mathbf{J}) - \frac{1}{2}\right). \qquad (16.20)$$

Introducînd *constanta interacţiunii de cvadripol*

$$B = -eQ\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = eQ\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \qquad (16.21)$$

şi introducînd valoarea din paranteză calculată de Casimir [265], obţinem

$$\Delta E_F^{(\mathrm{cvadr})} = B\,\frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}, \qquad (16.22)$$

* În acest caz, valoarea medie $\overline{r^2} = \int r^2 \rho\,\mathrm{d}\tau$ este egală cu triplul valorii medii $\overline{\zeta^2}$, $\int \zeta^2 \rho\,\mathrm{d}\tau = \overline{\zeta^2} = \overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \frac{1}{3}\overline{r^2}$.

** Deoarece $\mathcal{E} = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}$, unde φ este potenţialul cîmpului, avem

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = -\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} \text{ şi } \Delta E = \frac{1}{4} eQ\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}\left(\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}\right).$$

unde simbolul C s-a utilizat pentru expresia

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1), \qquad (16.23)$$

care intervine de asemenea în formula (16.15).

În cazul unor valori date ale lui I şi J, formula (16.22) determină energia suplimentară a stărilor cu valori diferite ale lui F, condiţionată de interacţiunea de cvadripol.

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, mărimea $\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial z} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$ reprezintă valoarea derivatei a doua a potenţialului creat de electroni în locul unde se găseşte nucleul şi mediată după densitatea electronică, adică după $|\psi|^2$; în cazurile cele mai simple, ea poate fi calculată

Expresia $\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}$ care intervine în (16.20), dacă se ia $\cos(\mathbf{I}, \mathbf{J}) = \frac{\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2}{2IJ}$ (vezi (14.28)), devine

$$\frac{3}{2}\cos^2(\mathbf{I}, \mathbf{J}) - \frac{1}{2} = \frac{\frac{3}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2)^2}{4\mathbf{I}^2\mathbf{J}^2} - \frac{1}{2} = \frac{3(\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2)^2 - 4\mathbf{I}^2\mathbf{J}^2}{8\mathbf{I}^2\mathbf{J}^2}.$$

Expresia dedusă din mecanica cuantică care intervine în (16.22) diferă de această expresie numai prin aceea că numărătorul conţine pe $F(F+1)$, $I(I+1)$, $J(J+1)$ în loc de $\mathbf{F}^2$, $\mathbf{I}^2$ şi $\mathbf{J}^2$ şi apoi pe $C(C+1)$ în loc de C^2, iar la numitor apare $I(2I-1)$ şi $J(2J+1)$ în loc de $2\mathbf{I}^2$ şi $2\mathbf{J}^2$.

Pentru atomi, constanta interacţiunii de cvadripol B este de ordinul zecimilor de miimi, al miimilor şi al sutimilor de cm^{-1}. De regulă, ea este mult mai mică decît A, însă nu chiar atît de mică încît să poată fi neglijată. Există cazuri cînd constantele A şi B au un acelaşi ordin de mărime.

În cazul nucleelor cu $I \gg 1$, structura hiperfină este determinată atît de interacţiunea magnetică (16.15), cît şi de interacţiunea de cvadripol (16.22), poziţia nivelelor cu F diferiţi pentru A şi B daţi fiind dată de formula

$$\Delta E_F = \Delta E_F^{(\text{magn})} + \Delta E_F^{(\text{cvadr})} = A\frac{C}{2} + B\frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}, \qquad (16.24)$$

unde, conform notaţiei introduse mai sus, $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$.

Formula (16.24) reprezintă formula fundamentală conform căreia, cu ajutorul distanţelor observate între nivelele de structură hiperfină, pot fi calculate constantele A şi B legate de mărimea momentului magnetic nuclear μ_I şi, respectiv, de mărimea momentului nuclear de cvadripol Q.

Structura hiperfină a liniilor atomice observată în domeniile vizibil şi ultraviolet ale spectrului, corespunde tranziţiilor electrice de dipol dintre nivelele structurii hiperfine ale nivelelor electronice care se combină; liniile observate cu ocazia cercetării structurii hiperfine a atomilor în

domeniul radiofrecvenţelor corespund tranziţiilor magnetice de dipol dintre nivelele structurii hiperfine ale nivelului electronic dat. În ambele cazuri acţionează regula de selecţie

$$\Delta F = 0, \pm 1 \qquad (16.25)$$

pentru numărul cuantic F, regulă care reprezintă un caz particular al regulii de selecţie generale (4.156).

În încheierea acestui paragraf vom discuta influenţa cîmpului magnetic asupra structurii hiperfine. Cu ocazia compunerii momentelor $\mathbf{I}$ şi $\mathbf{J}$, momentul magnetic al atomului poate fi scris sub forma

$$\boldsymbol{\mu}_F = -g_F \mu_B \mathbf{F} \qquad (16.26)$$

şi, cum momentul magnetic al nucleului μ_I este foarte mic în comparaţie cu momentul magnetic electronic μ_J, factorul g_F, practic vorbind, este determinat de factorul g_J pentru $\mu_J \cdot g_F$ se exprimă prin intermediul lui g_J cu ajutorul formulei

$$g_F = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}. \qquad (16.27)$$

Această formulă se obţine din formula generală (14.30). Punînd în ultima $J = F$, $J_1 = J$, $J_2 = I$, $g_1 = g_J$, $g_2 = g_I'$ (vezi (16.8)), găsim *

$$g_F = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} - g_I' \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F-1)}. \qquad (16.28)$$

Dat fiind că g_I' este foarte mic, putem neglija cel de-al doilea termen din (16.28) şi astfel se obţine (16.27).

Cum g_F este de ordinul unităţii, despicarea în cîmp magnetic, condiţionată de momentul magnetic (16.27), este de ordinul $\mu_B H$.

Într-un cîmp magnetic slab, adică într-un cîmp pentru care

$$\mu_B H \ll A, \qquad (16.29)$$

unde A este constanta interacţiunii magnetice care intervine în (16.15) şi (16.24), obţinem despicarea fiecărui nivel de structură hiperfină în $2F + 1$ subnivele.

Însă, din cauza valorii mici a lui A, condiţia (16.29) este îndeplinită numai în cîmpuri de intensitate foarte mică în valoare absolută. În cîmpuri obişnuite, este satisfăcută condiţia

$$\mu_B H \gg A, \qquad (16.30)$$

adică cîmpul este intens şi cuplajul dintre momentele $\mathbf{I}$ şi $\mathbf{J}$ este perturbat. Aceste momente se orientează independent în cîmpul magnetic exterior H şi energia magnetică totală este egală cu suma dintre energiile momentelor μ_I şi μ_J, determinate de formulele (14.8) şi (16.10), şi valoarea medie a energiei

* Pentru g_I' trebuie luat semnul minus din cauza deosebirii de semn în (14.31) şi (16.7).

lor de interacțiune (16.13), care în cazul unei orientări independente a momentelor este $Am_J m_I$. În cele din urmă avem

$$\Delta E_{m_J m_I} = g_J \mu_B H m_J - g_I \mu_{\text{nucl}} H m_I + \\ + A m_J m_I = g_J \mu_B H m_J + (A m_J - g_I \mu_{\text{nucl}} H) m_I . \tag{16.31}$$

De regulă, din cauza valorii sale mici, termenul care conține pe μ_{nucl} poate fi neglijat și astfel se obține formula

$$\Delta E_{m_J m_I} = g_J \mu_B H m_J + A m_J m_I . \tag{16.32}$$

Aceasta ne dă o despicare mare, de ordinul $\mu_B H$, pentru subnivele cu m_J diferiți și o despicare mică, de ordinul lui A, în cazul unui m dat pentru subnivele cu m_J diferiți.

Valoarea medie a energiei de interacțiune A (**I**, **J**) se obține după metoda descrisă în § 14.5 (p. 470), pornind de la reprezentările intuitive asupra precesiei independente a momentelor **J** și **I** în jurul direcției cîmpului magnetic. În lipsa cîmpului, momentele **J** și **I** efectuează o mișcare de precesie în jurul momentului **F**, într-un cîmp slab ele continuă să efectueze mișcarea de precesie în jurul acestui moment, care evoluează și el mai lent în jurul lui **H**, și, în sfîrșit, într-un cîmp intens momentele **J** și **I** efectuează fiecare în parte o mișcare de precesie în jurul lui **H**.

Crescînd treptat intensitatea cîmpului, are loc trecerea de la cazul cîmpului slab la cazul celui intens, descris pentru momentele electronice în § 14.5 (vezi p. 472). Cu această ocazie se păstrează valoarea m a proiecției totale a momentului mecanic, egală cu

$$m = m_F = m_J + m_I . \tag{16.33}$$

Confruntarea subnivelelor corespunzătoare unui cîmp slab și unui cîmp magnetic intens se face cu ușurință dacă, așa cum s-a făcut, în afară de păstrarea valorilor lui m se ține seama și de regula de neintersectare a subnivelelor.

În cazul $J = 1/2$ (de exemplu pentru nivelele $^2S_{1/2}$ și $^2P_{1/2}$) și $I = 3/2$, dependența poziției nivelelor de intensitatea cîmpului magnetic H este arătată în figura 16.3.

În cazul tranzițiilor dintre subnivelele de despicare Zeeman se obțin reguli de selecție diferite în cîmpuri slabe și intense [32]. Vom da aceste reguli pentru cazul rezonanței magnetice (tranziții de dipol magnetic, pentru care polarizarea la o observare transversală este opusă cu polarizarea corespunzătoare tranzițiilor electrice de dipol, vezi figura 4.3, p. 115).

Într-un cîmp magnetic slab au loc regulile de selecție

$$\left.\begin{array}{ll} \Delta m_F = 0 & \text{(componente } \sigma\text{) pentru } \Delta F = \pm 1 \\ \Delta m_F = \pm 1 & \text{(componente } \pi\text{) pentru } \Delta F = \pm 1,\ 0. \end{array}\right\} \tag{16.34}$$

Într-un cîmp magnetic intens se obțin următoarele reguli de selecție (pentru componentele π):

$$\Delta m_J = 0, \quad \Delta m_I = \pm 1 \tag{16.35}$$

și

$$\Delta m_J = \pm 1, \quad \Delta m_I = 0 . \tag{16.36}$$

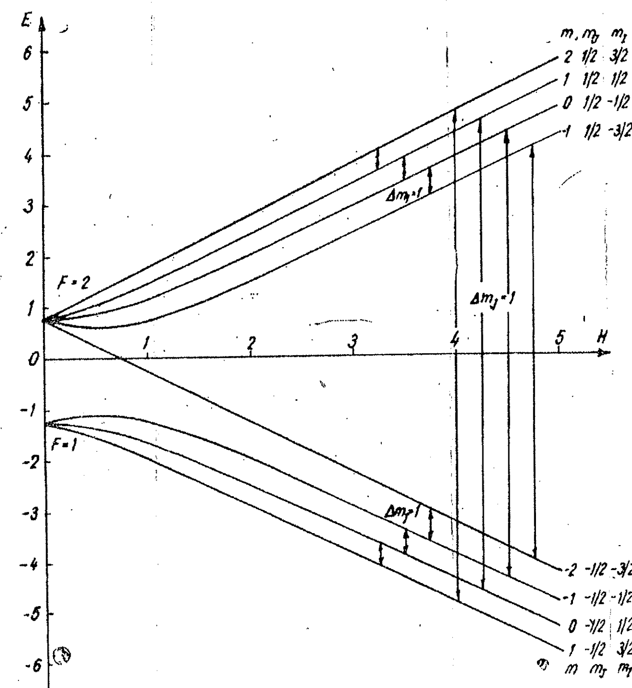


Fig. 16.3. — Dependența despicării de intensitatea cîmpului magnetic pentru $J = 1/2$ și $J = 3/2$.
Pe axa ordonatelor s-a luat E/A, iar pe axa absciselor $x = g_J \mu_B H/2A$; calculul s-a efectuat după formula

$$E/A = -\frac{1}{2I+1} \pm \sqrt{1 + \frac{4m}{2I+1} x + x^2} \text{ (vezi [42], formula (3.120) pentru } \Delta W = \delta_{F,\,F+1} = 2A \text{ și } \mu_I = 0).$$

În virtutea regulilor de selecție (16.36) și (16.35), în cazul rezonanței magnetice în cîmp intens se pot observa atît tranziții între nivele cu m_J diferiți, cu frecvențe de ordinul $\mu_B H$, cît și tranziții între nivele cu m_I diferiți, cu frecvențe de ordinul A. Tranzițiile respective sînt arătate în figura 16.3.

16.3. MOMENTELE PROTONULUI, NEUTRONULUI ȘI DEUTERONULUI ȘI STRUCTURA HIPERFINĂ A NIVELELOR ATOMULUI DE HIDROGEN

Un loc deosebit în studiul momentelor nucleare îl ocupă problema privind momentele protonului și neutronului — particule din care sînt constituite toate nucleele. Cel mai simplu nucleu, format dintr-un singur proton și un singur neutron, este deuteronul — nucleul deuteriului D. Existența momentelor nucleare la protoni și la deuteroni determină în mod direct și structura hiperfină a nivelelor atomului celui mai simplu, atomul de hidrogen, atît a celui ușor, cît și a celui greu.

Problemele enumerate sînt strîns legate între ele și le vom discuta în paragraful de față, iar în paragraful următor vom analiza problema momentelor nucleelor mai complicate și a structurii hiperfine a nivelelor de energie și a liniilor spectrale aparținînd elementelor respective.

Nu vom discuta în acest capitol structura hiperfină a nivelelor de energie în molecule și în sisteme condensate (de exemplu a nivelelor ionice în cristale). Totuși, indicînd valorile momentelor unor nuclee concrete, vom utiliza de asemenea și datele obținute cu ocazia cercetărilor spectroscopice efectuate asupra moleculelor libere și a substanței în stare solidă și lichidă.

Una din principalele caracteristici a protonului privit ca particulă elementară, în afară de masa lui m_p și sarcina e, este momentul mecanic $I_p = 1/2$ și momentul magnetic corespunzător μ_p. Acest moment magnetic este pozitiv, însă nu este egal cu magnetonul nuclear, așa cum ne putem aștepta prin analogie cu electronul *.

Valoarea momentului magnetic al protonului a fost determinată cu o foarte mare precizie, găsindu-se

$$\mu_p = (2{,}79275 \pm 0{,}00003)\,\mu_{nucl} = 1{,}41044 \pm 0{,}00004 \cdot 10^{-23}\ \text{erg/gauss}, \tag{16.37}$$

ceea ce corespunde, în conformitate cu formula (16.6) pentru $I = 1/2$, unei valori a factorului $g_I = \dfrac{2\mu_p}{\mu_{nucl}} = 5{,}58550 \pm 0{,}00006$.

Raportul giromagnetic pentru proton are valoarea $\left(\gamma_p = \dfrac{1}{\hbar} g_I\,\mu_{nucl},\right.$ vezi $\left.(16.5)\right)$

$$\gamma_p = (2{,}67530 \pm 0{,}00004) \cdot 10^4\ \frac{\text{radian}}{\text{s. gauss}}. \tag{16.38}$$

Valoarea γ_p a fost determinată cu cea mai mare precizie prin metoda rezonanței paramagnetice nucleare [266]. μ_p a fost obținut direct în magnetoni nucleari pe calea măsurării rezonanței magnetice într-un fascicul de protoni [267]. Valorile definitive au fost găsite după introducerea unor mici corecții.

* Fapt care ar fi avut loc dacă protonul s-ar fi descris cu ajutorul ecuației lui Dirac, ca electronul.

Neutronul, lipsit de sarcină, are totuși un moment magnetic μ_n diferit de zero [269]. Valoarea momentului magnetic al neutronului, conform celor mai precise măsurări, este (vezi [42], p. 178)

$$\mu_n = -(1{,}91314 \pm 0{,}00005)\,\mu_{nucl} = -(0{,}96620 \pm 0{,}00006) \cdot 10^{-23}\ \text{erg/gauss}, \tag{16.39}$$

ceea ce corespunde unei valori a factorului $g_I = \dfrac{2\mu_n}{\mu_{nucl}} = -3{,}82628 \pm \pm 0{,}00010$.

În felul acesta, momentul neutronului este negativ și în valoare absolută mai mic decît momentul magnetic al protonului.

Valoarea momentului magnetic al neutronului a fost determinată într-o serie de lucrări [42] prin metoda rezonanței magnetice în fascicul neutronic, așa cum s-a menționat mai înainte (p. 512). Cu ajutorul unor experiențe speciale a fost arătat că neutronul nu poate avea un moment de dipol mai mare de er_0, unde $r_0 = 5 \cdot 10^{-20}$ cm.

Deuteronul are un moment mecanic egal cu suma momentelor mecanice ale protonului și neutronului, adică $I_\alpha = 1$. Momentul lui magnetic este

$$\mu_d = (0{,}85740 \pm 0{,}00004)\,\mu_{nucl} = (0{,}43301 \pm 0{,}00004) \cdot 10^{-23}\ \text{erg/gauss}, \tag{16.40}$$

ceea ce corespunde unei valori a factorului g_I egale cu $\dfrac{\mu_d}{\mu_{nucl}}$ $(I = 1)$, adică

$$g_I = 0{,}85740 \pm 0{,}00004.$$

Valoarea μ_α a fost determinată într-o serie întreagă de lucrări; datele cele mai precise au fost obținute prin metoda rezonanței magnetice în fascicule moleculare [270]. Compararea valorilor (16.40) cu valorile (16. 37) și (16.39) arată că momentul magnetic al deuteronului este aproximativ egal cu suma momentelor magnetice ale protonului și neutronului (0,87961 μ_{nucl}). Diferența dintre valorile μ_α și $\mu_p + \mu_n$ reprezintă 0,0222 μ_{nucl}, adică 2,6%. Această diferență prezintă un interes deosebit din punctul de vedere al teoriei deuteronului, considerat drept cel mai simplu nucleu, format numai din doi nucleoni.

În afară de momentul magnetic, fiind un nucleu cu $I > 1/2$, deuteronul are un moment de cvadripol Q (vezi p. 507). Valoarea acestui moment de cvadripol este

$$Q = 2{,}73 \cdot 10^{-27}\ \text{cm}^2 = 0{,}00273 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^2. \tag{16.41}$$

Valoarea (16.41) a fost calculată din valoarea constantei interacțiunii de cvadripol, determinată prin metoda rezonanței magnetice în fascicule moleculare formate din molecule HD și D_2 (alături de moleculele de H_2) [243], [274].

Să discutăm acum structura hiperfină a nivelelor de energie ale atomului de hidrogen.

Existența unui spin $I = 1/2$ la proton conduce la despicarea fiecărui nivel al atomului de hidrogen obișnuit cu o valoare dată a lui J în două nivele cu valorile $F = J - 1/2$ și $F = J + 1/2$. În particular, nivelul fundamental al atomului de hidrogen $1s\ {}^2S_{1/2}$ se despică în nivelele cu $F = 0$ și $F = 1$ (fig. 16.4 a). Nivelele atomului de hidrogen greu, deuteriu, se despică

în trei nivele pentru $J \geqslant 3/2$ ($F = J + 1,\ J,\ J - 1$) și în două nivele pentru $J = 1/2$ ($F = 3/2,\ 1/2$). Despicarea în două nivele are loc și pentru nivelul fundamental $1s\ {}^2S_{1/2}$ al atomului de deuteriu (fig. 16.4 *b*).

Mărimile despicării pentru nivelele fundamentale ale atomilor de H și D au fost determinate cu o precizie extrem de mare cu ocazia studierii rezonanței magnetice în fascicule atomice [272].

Măsurînd frecvențele tranzițiilor $\Delta F = 1$, $\Delta m = \pm 1$ dintre subnivelele Zeeman în funcție de intensitatea cîmpului, se poate determina cu ușurință și diferența $\delta_{J-\frac{1}{2},J+\frac{1}{2}}$ dintre nivelele $F = J + 1/2$ și $F = J - 1/2$ în lipsa cîmpului:

pentru atomul de hidrogen

$$1s\ {}^2S_{1/2} \quad \delta_{0,1} = 1\,420{,}40573 \pm 0{,}00005\ \text{MHz} \approx \approx 0{,}04771\ \text{cm}^{-1}; \tag{16.42}$$

pentru atomul de deuteriu

$$1s\ {}^2S_{1/2} \quad \delta_{1/2,3/2} = 327{,}38430 \pm 0{,}00003\ \text{MHz} \approx \approx 0{,}01092\ \text{cm}^{-1}. \tag{16.43}$$

Fig. 16.4. — Despicarea hiperfină: a — a nivelului fundamental al atomului de *H*; b — a nivelului fundamental al atomului D.

Tranziției $F = 1 \to F = 0$ dintre nivelele de structură hiperfină ale nivelului fundamental al atomului de hidrogen îi corespunde, în conformitate cu (16.42), frecvența 1 420 MHz, ceea ce dă o lungime de undă $\lambda = 21{,}1$ cm. Linia de emisie corespunzătoare se observă experimental; este linia emisiei radio din cosmos. În cazul de față avem o emisie spontană care devine posibilă în ciuda probabilității de tranziție *A* foarte mici (aproximativ $2{,}85 \cdot 10^{-15}\ \text{s}^{-1}$ [153], ceea ce corespunde unui timp de viață $\tau \approx 3{,}5 \cdot 10^{14}$ s), ca urmare a densității de substanță extrem de mici; această linie este emisă de atomii de hidrogen, elementul cel mai răspîndit în univers, care umple cu o densitate foarte mică spațiul interstelar. Linia hidrogenului $\lambda = 21{,}1$ cm din spectrul emisiei radio din cosmos este deocamdată singura linie din domeniul radiofrecvențelor care a putut fi observată în emisie spontană.

Mărimea (16.42), în conformitate cu (16.17), este egală cu constanta interacțiunii magnetice *A*. Valoarea lui *A* poate fi calculată pentru un atom hidrogenoid. În conformitate cu calculul bazat pe mecanica cuantică, ea se constată a fi [32]

$$A = \frac{R\alpha^2 Z^3}{n^3\left(l + \frac{1}{2}\right)j\,(j+1)}\,\frac{m_e}{m_p}\,g_I, \tag{16.44}$$

adică proporțională cu pătratul constantei structurii fine α și cu factorul g_I. Cunoscînd valoarea acestui factor, cum și valoarea lui *A* determinată

experimental, putem determina constanta α. Acest procedeu permite să se obțină valoarea lui α cu o foarte mare precizie.

Formula (16.44) se obține cu ocazia calculării energiei de interacțiune a momentului magnetic nuclear $\boldsymbol{\mu}_I = g_I\,\mu_{\text{nucl}}\,\mathbf{I} = g'_I\,\mu_B\,\mathbf{I}$ în cîmpul magnetic creat într-un atom hidrogenoid de către un electron aflat într-o stare caracteristică prin numerele cuantice *n*, *l* și *j* (vezi (16.12) și mai jos).

Constanta *A* este proporțională cu μ_I și, prin urmare, cu g_I.

Pentru atomul de hidrogen aflat în starea fundamentală $1s\ {}^2S_{1/2}$ ($n = 1,\ l = 0,\ J = j = = 1/2,\ F = 0{,}1$), în conformitate cu (16,17) și (16,44),

$$\delta_{0,1} = A = \frac{8}{3}\,R\alpha^2\,\frac{m_e}{m_p}\,g_I. \tag{16.45}$$

Pentru determinarea cea mai precisă a valorii lui α cu ajutorul valorii (16.42) a despicării hiperfine și a valorii factorului *g* pentru proton, în formula (16.45) trebuie introduse o serie de corecții, în particular corecția care ține seama de anomalia momentului magnetic al electronului (vezi p. 480) și valoarea masei reduse *m* a atomului $\left(\text{ceea ce dă factorul } \left(\frac{m}{m_e}\right)^3 \text{ din formulele (16.44) și (16.45)}\right)$. În cele din urmă pentru α se obține valoarea

$$\alpha = \frac{1}{137{,}0387 \pm 0{,}0010}, \tag{16.46}$$

în foarte bun acord cu valoarea

$$\alpha = \frac{1}{137{,}0390 \pm 0{,}0012}, \tag{16.47}$$

care se obține din măsurarea structurii fine a nivelului $n = 2$ a atomului de hidrogen (vezi p. 231).

În conformitate cu (16.17), mărimea (16.43) este egală cu $\frac{3}{2}A$.

Menționăm că în acest caz, deși $I > 1/2$, putem utiliza ca și înainte formula (16.17), care depinde numai de constanta *A*, nu și de constanta *B*, care ține seama de interacțiunea cvadripolară. Într-adevăr, pentru $J = 1/2$, termenul cvadripolar din (16.24) nu depinde de *F* și la construirea diferenței $\delta_{F,F+1} = \Delta E_{F+1} - \Delta E_F$ acest termen se reduce *.

Valoarea numerică a lui *A* pentru starea $1s\ {}^2S_{1/2}$ a atomului de deuteriu este, în baza (16.43),

$$A = \frac{2}{3}\,\delta_{1/2,3/2} = 218{,}25620 \pm 0{,}00002\ \text{MHz}. \tag{16.48}$$

Raportul constantelor A pentru H și D trebuie să fie egal, în baza relației (16.44), cu raportul factorilor g_I. Într-adevăr, $\frac{A_H}{A_D} = \frac{1\,420{,}40}{218{,}26} = 6{,}508$ este apropiat de $\frac{g_H}{g_D} = \frac{5{,}5855}{0{,}8574} = 6{,}515$.

* Atît pentru $F = I + 1/2$, cît și pentru $F = I - 1/2$, mărimea $C\,(C + 1)$ din (16.24) este egală cu $I\,(I + 1)$, vezi mai jos p. 531.

O anumită discordanță între valorile $\frac{A_H}{A_D}$ și $\frac{g_H}{g_D}$ se datorește deosebirii dintre masele reduse ale atomilor de hidrogen și deuteriu, cum și altor efecte condiționate de proprietățile deuteronului. La luarea în considerare a deosebirii dintre masele reduse, prin introducerea factorului $\left(\frac{m}{m_e}\right)^3$ (vezi mai sus, p. 523), discordanța relativă reprezintă $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ [42].

În conformitate cu formula (16.44) în cazul unui atom hidrogenoid dat, mărimea A și, prin urmare, distanța dintre nivelele structurii hiperfine descresc o dată cu creșterea numerelor cuantice n, l și j. În particular, pentru nivelele $2s\ ^2S_{1/2}$, $2p\ ^2P_{1/2}$ și $2p\ ^2P_{3/2}$ ale atomului de hidrogen, aceste distanțe sînt mai mici decît pentru nivelul $1s\ ^2S_{1/2}$ de 8, 24 și, respectiv, 60 de ori*.

Micșorînd valoarea despicării pentru atomul de hidrogen (16.42) de 8, 24 și 60 de ori, obținem despicările pentru stările bicuantice:

$$\left.\begin{aligned} &2s\ ^2S_{1/2}\ (n=2,\ l=0,\ J=j=\tfrac{1}{2},\ F=0,\ 1)\ \delta_{0,1}=177{,}551\ \text{MHz},\\ &2p\ ^2P_{1/2}\ (n=2,\ l=1,\ J=j=\tfrac{1}{2},\ F=0,\ 1)\ \delta_{0,1}=59{,}184\ \text{MHz},\\ &2p\ ^2P_{3/2}\ (n=2,\ l=1,\ J=j=\tfrac{3}{2},\ F=1,\ 2)\ \delta_{1,2}=23{,}673\ \text{MHz}.\end{aligned}\right\} \quad (16.49)$$

Măsurarea directă a structurii hiperfine a nivelului metastabil $2s\ ^2S_{1/2}$ al atomului de hidrogen, efectuată prin metoda rezonanței magnetice în fascicul atomic [273], a dat valoarea

$$2s\ ^2S_{1/2} \quad \delta_{0,1} = 177{,}5566 \pm 0{,}0003\ \text{MHz} \approx 0{,}00591\ \text{cm}^{-1}, \quad (16.50)$$

în bun acord cu valoarea corespunzătoare (16.49).

Am analizat structura hiperfină a nivelelor atomului de hidrogen. Cu ocazia tranzițiilor dintre două nivele avînd o structură hiperfină, trebuie să se obțină structura hiperfină a liniilor spectrale corespunzătoare, care poate fi calculată cu ușurință pornind de la mărimea despicărilor (vezi (16.17) și (16.44)) și regulile de selecție (16.25). Această structură nu poate fi însă rezolvată din cauza valorilor mici ale despicărilor relative ale liniilor situate în domeniile spectrale vizibil și ultraviolet.

În particular, pentru liniile seriei Lyman (vezi fig. 1.2, p. 23), cu $\nu \approx 100\,000\ \text{cm}^{-1}$ și o despicare a nivelului inferior $1s\ ^2S_{1/2}$ egală, conform (16.42), cu $0{,}048\ \text{cm}^{-1}$, mărimea relativă a despicării reprezintă aproximativ $5 \cdot 10^{-7}$. În mod analog, pentru liniile seriei Balmer, cu $\nu \approx 20\,000\ \text{cm}^{-1}$ și o despicare a nivelului inferior $2s\ ^2S_{1/2}$ egală, conform (16.50), cu $0{,}0059\ \text{cm}^{-1}$, mărimea corespunzătoare este de aproximativ $3 \cdot 10^{-7}$. Aceste valori se situează la limita rezolvării aparatelor optice cu o mare putere de rezoluție, în particular a etalonului Fabry-Perrot, frecvent utilizat pentru cercetări de structură hiperfină. În afară de aceasta, pentru atomul de hidrogen, lărgimea Doppler relativă, chiar la temperaturi foarte joase, este de ordinul a 10^{-6} (vezi (5.149)); pentru $T = 4°\text{K}$ și $\mu = 1$, $\frac{\Delta\nu}{c} = 1{,}42 \cdot 10^{-6} \frac{\nu_0}{c}$, și numai cînd se lucrează cu fascicule atomice se pot obține linii spectrale suficient de înguste.

* S-a ținut seama de faptul că pentru nivelul $2p\ ^2P_{3/2}$, în conformitate cu (16.17), $\delta_{1,2} = 2A$.

În cazul atomului de hidrogen se relevă destul de bine avantajele metodelor radiospectroscopice (în particular ale metodei de rezonanță magnetică în fascicule atomice), care permit să se măsoare distanțe foarte mici între nivele de energie și, în același timp, cu o foarte mare precizie. Trebuie menționat însă că aceste metode sînt aplicabile în primul rînd pentru studiul stărilor normale ale atomilor. Ele pot fi numai cu greu aplicate la studiul stărilor excitate metastabile, iar pentru studiul stărilor excitate cu un timp de viață scurt, ele, practic, nu sînt utilizabile. Asemenea cercetări pot fi totuși efectuate, combinînd metodele optice și radiospectroscopice (vezi mai jos despre metoda dublei rezonanțe, p. 537).

§ 16.4. MOMENTELE NUCLEELOR ȘI STRUCTURA HIPERFINĂ A NIVELELOR ȘI LINIILOR SPECTRALE ALE ATOMILOR COMPLICAȚI

În momentul de față dispunem de un bogat material privind momentele nucleelor. Aproape pentru toate nucleele stabile avînd momente mecanice diferite de zero au fost determinate valorile acestor momente și, cu o precizie mai mare sau mai mică, valorile momentelor magnetice corespunzătoare. Pentru numeroase nuclee stabile avînd spinul $I \geqslant 1/2$, au fost găsite valorile momentelor de cvadripol. Există unele date, e drept mult mai puțin complete, cu privire la momentele nucleelor nestabile.

În tabela 16.1 sînt prezentate principalele date cu privire la momentele nucleelor stabile, cum și ale unor nuclee nestabile [30], [42]*. Datele din partea stîngă a tabelei se referă la nuclee impar-pare și impar-impare (ultimele sînt scoase în evidență cu caractere cursive), iar în partea dreaptă la nuclee par-impare.

După cum arată tabela, un număr mare de nuclee au spinul $I = 1/2$ și $I = 3/2$, însă există un număr suficient de nuclee, mai ales grele, avînd valori $I > 3/2$. De exemplu, pentru Bi^{209} $I = 9/2$**.

Momentele magnetice ale nucleelor au valori cuprinse între zecimi de μ_{nucl} și pînă la 5—6 μ_{nucl}. Ele sînt atît pozitive, cît și negative; pentru nuclee impar-pare, valorile momentelor magnetice sînt, de regulă, pozitive, iar pentru majoritatea nucleelor par-impare aceste valori sînt negative. Deosebirea de semn se explică în mod natural pe baza concepțiilor despre păturile nucleare, conform cărora momentele nucleelor impar-pare sînt determinate de protoni (momentul magnetic al protonului $\mu_p > 0$), iar momentele nucleelor par-impare sînt determinate de neutroni (momentul magnetic al neutronului $\mu_n < 0$); vezi mai jos § 16.6, p. 549.

Cele mai precise valori ale momentelor magnetice au fost obținute prin metode radiospectroscopice de rezonanță magnetică în fascicule moleculare și atomice, cum și prin metoda rezonanței magnetice nucleare. Precizia acestor date este de 10^{-4} și chiar mai mare. Mai puțin precise sînt datele obținute cu ocazia studiului structurii hiperfine a liniilor spectrale. Erorile cu care sînt date valorile numerice ale momentelor magnetice prezentate în tabelă reprezintă una sau cîteva unități la ultima zecimală.

* În tabelă nu sînt incluse datele cu privire la proton, neutron și deuteron, analizate în § 16.3.

** Pentru nuclee nestabile au fost găsite de asemenea și valori $I > 9/2$ (de exemplu $I = 8$ pentru Cs^{134}).

Tabela 16.1

Momentele nucleelor stabile

Nuclee impar-pare și impar-impare							Nuclee par-impare						
Nucleul	Z	$A-Z$	I	μ (în μ_{nucl})	Q (în 10^{-24} cm²)	Configurația	Nucleul	Z	$A-Z$	I	μ (în μ_{nucl})	Q (în 10^{-24} cm²)	Configurația
T^3 *)	1	2	1/2	2,9788		$1s_{1/2}$	He^3	2	1	1/2	−2,1274		$1s_{1/2}$
Li^6	3	3	1	0,82193		$(2p_{3/2})_p(2p_{3/2})_n$	Be^9	4	5	3/2	−1,1773	0,02	$2p^3_{3/2}$
Li^7	3	4	3/2	3,2560		$2p_{3/2}$							
B^{10}	5	5	3	1,8006		$(2p^3_{3/2})_p(2p^3_{3/2})_n$	C^{13}	6	7	1/2	0,70216		$2p_{1/2}$
B^{11}	5	6	3/2	2,6880	0,0355	$(2p^3_{3/2})$							
N^{14}	7	7	1	0,40357	0,02	$(2p_{1/2})_p(2p_{1/2})_n$	O^{17}	8	9	5/2	−1,8930	−0,004	$3d_{5/2}$
N^{15}	7	8	1/2	−0,2830		$2p_{1/2}$							
F^{19}	9	10	1/2	2,6285		$2s_{1/2}$	Ne^{21}	10	11	3/2	<0		$3d^3_{5/2}$
Na^{23}	11	12	3/2	2,2161	0,11	$3d^3_{5/2}$	Mg^{25}	12	13	5/2	−0,85471		$3d^5_{5/2}$
Al^{27}	13	14	5/2	3,6385	0,149	$3d^5_{5/2}$	Si^{29}	14	15	1/2	−0,55476		$2s_{1/2}$
P^{31}	15	16	1/2	1,1316		$2s_{1/2}$	S^{33}	16	17	3/2	0,64274	−0,064	$3d_{3/2}$
Cl^{35}	17	18	3/2	0,82088	−0,0789	$3d_{3/2}$							
Cl^{37}	17	20	3/2	0,6833	−0,0621	$3d_{3/2}$							
K^{39}	19	20	3/2	0,3909	0,14	$3d^3_{3/2}$	Ca^{43}	20	23	7/2	−1,3172		$4f^3_{7/2}$
K^{40}*	19	21	4	−1,2918		$(3d^3_{3/2})_p(4f_{7/2})_n$							
K^{41}	19	22	3/2	0,2151		$3d^3_{3/2}$							
Sc^{45}	21	24	7/2	4,7490		$4f_{7/2}$	Ti^{47}	22	25	5/2	−0,7881		$4f^5_{7/2}$
							Ti^{49}	22	27	7/2	−1,1038		$4f^7_{7/4}$
V^{50}	23	27	6	3,3413		$(4f^3_{7/2})_p(4f^7_{7/2})_n$	Cr^{53}	24	29	3/2	−0,4744		$3p_{3/2}$
V^{51}	23	28	7/2	5,139		$4f^3_{7/2}$							
Mn^{55}	25	30	5/2	3,4614	~0,5	$4f^5_{7/2}$	Fe^{57}	26	31		~0		
Co^{59}	27	32	7/2	4,6488	>0	$4f^7_{7/2}$	Ni^{61}	28	33		~0		
Cu^{63}	29	34	3/2	2,2266	−0,16	$3p_{3/2}$	Zn^{67}	30	37	5/2	0,8735		$4f^5_{5/2}$
Cu^{65}	29	36	3/2	2,3847	−0,15	$3p_{3/2}$							
Ga^{69}	31	38	3/2	2,0160	0,178	$3p^3_{3/2}$	Ge^{73}	32	41	9/2	−0,8791	−0,21	$5g_{9/2}$
Ga^{71}	31	40	3/2	2,5616	0,112	$3p^3_{3/2}$							
As^{75}	33	42	3/2	1,4349	0,3	$4f^3_{5/2}$	Se^{77}	34	43	1/2	0,5341		$3p_{1/2}$
Br^{79}	35	44	3/2	2,0992	0,355	$3p^3_{3/2}$	Kr^{83}	36	47	9/2	−0,9671	0,15	$5g^7_{9/2}$
Br^{81}	35	46	3/2	2,2625	0,280	$3p^3_{3/2}$							
Rb^{85}	37	48	5/2	1,3482	0,30	$4f^5_{5/2}$	Sr^{87}	38	49	9/2	−1,0829		$5g^9_{9/2}$
Rb^{87}	37	50	3/2	2,7414	0,14	$3p^3_{3/2}$							
Y^{89}	39	50	1/2	−0,1368		$3p_{1/2}$	Zr^{91}	40	51	5/2	−1,1		$4d_{5/2}$
Nb^{93}	41	52	9/2	6,1437		$5g_{9/2}$	Mo^{95}	42	53	5/2	−0,9290		$4d^3_{5/2}$
							Mo^{97}	42	55	5/2	−0,9485		$4d^5_{5/2}$
Tc^{99} *	43	56	9/2	5,6572		$5g^3_{9/2}$	Ru^{99}	44	55	5/2			$4d^5_{5/2}$
							Ru^{101}	44	57	5/2			$4d^5_{5/2}$
Rh^{103}	45	58	1/2	−0,11		$3p_{1/2}$	Pd^{105}	46	59	5/2	−0,6		$4d^5_{5/2}$
Ag^{107}	47	60	1/2	−0,1130		$3p_{1/2}$	Cd^{111}	48	63	1/2	−0,59216		$3s_{1/2}$
Ag^{109}	47	62	1/2	−0,1299		$3p_{1/2}$	Cd^{113}	48	65	1/2	−0,61947		$3s_{1/2}$
In^{113}	49	64	9/2	5,5232	0,750	$5g^9_{9/2}$	Sn^{115}	50	65	1/2	−0,91319		$3s_{1/2}$
In^{115}	49	66	9/2	5,5344	0,761	$5g^9_{9/2}$	Sn^{117}	50	67	1/2	−0,99489		$3s_{1/2}$

Tabela 16.1 (Continuare)

Nuclee impar-pare și impar-impare							Nuclee par-impare						
Nucleul	Z	$A-Z$	I	μ (în μ_{nucl})	Q (în 10^{-24} cm²)	Configurația	Nucleul	Z	$A-Z$	I	μ (în μ_{nucl})	Q (în 10^{-24} cm²)	Configurația
Sb^{121}	51	70	5/2	3,3418	−0,5	$4d_{5/2}$	Te^{123}	52	71	1/2	−0,7359		$3s_{1/2}$
Sb^{123}	51	72	7/2	2,5333	−0,7	$5g_{7/9}$	Te^{125}	52	73	1/2	−0,8872		$3s_{1/2}$
J^{127}	53	74	5/2	2,7935	−0,59	$4d_{5/2}$	Xe^{129}	54	75	1/2	−0,77255		$3s_{1/2}$
J^{129} *)	53	76	7/2	2,6030	−0,43	$5g^3_{7/2}$	He^{131}	54	77	3/2	+0,68680	−0,12	$3d_{3/2}$
Cs^{133}	55	78	7/2	2,5789	−0,003	$5g^3_{7/2}$	Ba^{135}	56	79	3/2	0,8306		$3d_{3/2}$
							Ba^{137}	56	81	3/2	0,9290		$3d^3_{3/2}$
La^{139}	57	82	7/2	2,761	0,9	$5g^5_{7/2}$							
Pr^{141}	59	82	5/2	3,9	−0,05	$4d^3_{5/2}$	Nd^{143}	60	83	7/2	−1,0		$5f_{7/2}$
							Nd^{145}	60	85	7/2	−0,65		$5f^3_{7/2}$
							Sm^{147}	62	85	7/2	−0,7		$5f^3_{7/3}$
							Sm^{149}	62	87	7/2	−0,6		$5f_{7/2}$
Eu^{151}	63	88	5/2	3,4	1,2	$4d^5_{5/2}$	Gd^{155}	64	91	⩾5/2	−0,2		
Eu^{153}	63	90	5/2	1,5	2,5	$5g^5_{7/2}$	Gd^{157}	64	93	⩾5/2	−0,3		
Tb^{159}	65	94	3/2	1,5		$4d_{3/2}$	Dy^{161}	66	95				
							Dy^{163}	66	97				
Ho^{165}	67	98	7/2			$5g^7_{7/2}$	Er^{167}	68	99	7/2	0,5	~10	$5f^7_{7/2}$
Tu^{169}	69	100	1/2	−0,20			Yb^{171}	70	101	1/2	0,45		
							Yb^{173}	70	103	5/2	−0,66	3,9	$5f^5_{7/2}$

Nucleul	Z	$A-Z$	I	μ	Q	Configurația	Nucleul	Z	$A-Z$	I	μ	Q	Configurația
Lu^{175}	71	104	7/2	2,9	5,9	$5g^7_{7/2}$	Hf^{177}	72	105	⩾1/2			
							Hf^{179}	72	107	⩾1/2			
Ta^{181}	73	108	7/2	2,1	6,0	$5g^7_{7/2}$	W^{183}	74	109	1/2	0,1185		
Re^{185}	75	110	5/2	3,1437	2,8	$4d^5_{5/2}$	Os^{187}	76	111				
Re^{187}*)	75	112	5/2	3,1760	2,6	$4d^5_{5/2}$	Os^{189}	76	113	3/2	0,6559		
Ir^{191}	77	114	3/2	0,17	1,5	$4d^3_{3/2}$	Pt^{195}	78	117	1/2	0,6060		$4p_{1/2}$
Ir^{193}	77	116	3/2	0,17	1,5	$4d^3_{3/2}$							
Au^{197}	79	118	3/2	0,14	0,6	$4d^3_{3/2}$	Hg^{199}	80	119	1/2	0,5041		$4p_{1/2}$
							Hg^{201}	80	121	3/2	−0,5590	0,65	$4p^3_{3/2}$
Tl^{203}	81	122	1/2	1,5960		$3s_{1/2}$	Pb^{207}	82	125	1/2	0,5894		$4p_{1/2}$
Tl^{205}	81	124	1/2	1,6115		$3s_{1/2}$							
Bi^{206}	83	126	9/2	4,080	−0,4	$6h_{9/2}$	U^{233} *)	92	141	5/2			
Ac^{227}*)	89	138	3/2				U^{235} *)	92	143	7/2	−0,8		
Pa^{231}*)	91	140	3/2				Pu^{239} *)	94	145	1/2	0,4		
							Pu^{241} *)	94	147	5/2	1,4		
Np^{237}*)	93	146	5/2	6,0	~15								
Np^{239}*)	93	146	1/2										
Am^{243}*)	95	148	5/2										

* Nucleul nestabil

Momentele de cvadripol ale nucleelor cresc o dată cu creşterea masei nucleului. Pentru nuclee uşoare ele sînt de ordinul 10^{-26} cm², iar pentru nuclee grele de ordinul 10^{-24} cm². Valorile momentului de cvadripol sînt atît pozitive (acestea corespund nucleelor alungite), cît şi negative (ultimele corespund nucleelor turtite) (vezi p. 514).

Precizia de determinare a momentelor de cvadripol nu este mare, ea reprezentînd, de regulă, procente sau chiar zeci de procente. Aceasta se datoreşte în primul rînd faptului că constanta interacţiunii cvadripolare (16.21), care reprezintă produsul dintre momentul cvadripolar eQ şi gradientul $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}$ al cîmpului electric creat de electron în locul în care se găseşte nucleul, se determină direct din date experimentale. Gradientul $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}$ se obţine cu ajutorul unor calcule aproximative, a căror precizie de regulă, nu este mare. Cu o precizie apreciabilă poate fi obţinut numai raportul momentelor de cvadripol ale nucleelor izotopilor unui aceluiaşi element pe calea determinării constantei interacţiunii de cvadripol pentru aceşti izotopi în condiţii identice (de exemplu pentru acelaşi atom sau moleculă), adică pentru aceeaşi valoare $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}$; atunci raportul $\frac{B_1}{B_2}$ al constantelor interacţiunii de cvadripol dă raportul $\frac{Q_1}{Q_2}$ al momentelor de cvadripol.

Să analizăm acum structura hiperfină a nivelelor de energie şi a liniilor spectrale ale atomului, condiţionată de existenţa unui moment I la nucleu. Aşa cum am văzut în § 16.2, fiecare nivel atomic cu un moment electronic total J, se despică în $2I + 1$ (pentru $I \leqslant J$) sau $2J + 1$ (pentru $I \geqslant J$) nivele, caracterizate prin valorile (16.16) ale numărului cuantic F, $F = J + I,\ J + I - 1,\ \ldots,\ J - I$ şi ale energiei suplimentare (16.24). Diferenţa energiilor a două nivele cu $F = F_2$ şi $F = F_1$ este egală, respectiv, cu

$$\delta_{F_1, F_2} = \frac{A}{2}(C_2 - C_1) + \frac{3}{8}B\frac{C_2(C_2+1) - C_1(C_1+1)}{I(2I-1)\,J(2J-1)}, \qquad (16.51)$$

adică depinde de constanta A a interacţiunii magnetice şi de constanta B a interacţiunii de cvadripol.

Cele mai simple sînt cazurile în care cel de-al doilea termen din (16.51) se anulează; atunci despicarea nivelului cu J dat depinde numai de A, adică este condiţionată în întregime de interacţiunile magnetice. Pentru $F_2 = F_1 + 1$, formula (16.51) se reduce la formula (16.17).

Asemenea cazuri se realizează cînd $B = \frac{1}{4} eQ \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = 0$ sau $C_2(C_2 + 1) - C_1(C_1 + 1) = 0$. Aceasta are loc în următoarele situaţii:

1. Pentru toate nucleele cu $I = 1/2$. În acest caz, momentul de cvadripol $Q = 0$ (vezi p. 508), $B = 0$. Fiecare nivel cu $J \geqslant 1/2$ se despică în două nivele cu $F = J + 1/2$ şi $F = J - 1/2$ şi, aplicînd formula (16.17), obţinem mărimea despicării hiperfine

$$\delta_{J-1/2,\,J+1/2} = A\left(J + \frac{1}{2}\right). \qquad (16.52)$$

Un exemplu concret îl constituie structura hiperfină a nivelelor atomilor de H şi D, discutată în paragraful precedent.

2. Pentru toate nivelele cu $J = 1/2$, indiferent de valoarea lui I. Pentru două valori posibile $F_2 = I + 1/2$ şi $F_1 = I - 1/2$, diferenţa $C_2(C_2 + 1) - C_1(C_1 + 1)$ se anulează (vezi p. 523).

Într-adevăr, în conformitate cu (16.23), pentru $J = 1/2$ şi $F_2 = I + 1/2$ avem

$$C_2 = F_2(F_2+1) - I(I+1) - J(J+1) = \left(I + \frac{1}{2}\right)\left(I + \frac{3}{2}\right) - \frac{3}{4} - I(I+1) = I,$$

adică $C_2(C_2 + 1) = I(I + 1)$, şi pentru $J = \frac{1}{2}$, $F_1 = I - \frac{1}{2}$

$$C_1 = F_1(F_1+1) - I(I+1) - J(J+1) = \left(I - \frac{1}{2}\right)\left(I + \frac{1}{2}\right) - \frac{3}{4} - I(I+1) = -I - 1,$$

adică $C_1(C_1 + 1) = I(I + 1)$, de unde rezultă că

$$C_2(C_2+1) - C_1(C_1+1) = 0.$$

În cazul dat, analog cu (16.52), pentru despicarea hiperfină avem

$$\delta_{I-1/2,\,I+1/2} = A\left(I + \frac{1}{2}\right). \qquad (16.53)$$

Drept exemplu poate servi despicarea nivelului $np\ ^2P_{1/2}$ pentru oricare I.

3. Pentru toate nivelele pentru care $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = 0$, indiferent de valorile lui I şi J, adică în cazul cînd gradientul cîmpului electric creat de electron se anulează. Acest gradient este nul pentru electronii păturilor complete şi pentru electroni s; el este diferit de zero în cazul în care în păturile exterioare ale atomului există electroni cu $l > 0$, în particular electroni p. În mod corespunzător, $B = 0$ pentru nivelele $ns\ ^2S_{1/2}$, $nsn's\ ^3S_1$ ş.a.m.d. şi $B \neq 0$ (pentru $I \geqslant 1/2$) pentru nivelele $np\ ^2P^0_{3/2}$, $np^2\ ^3P^0_2$, $np^2\ ^3P_1$, $np^2\ ^1D_2$, $nd\ ^2D_{5/2}$ ş.a.m.d.

Egalitatea cu zero a gradientului cîmpului pentru pături închise şi pentru electroni s constituie o consecinţă a distribuţiei sferice a densităţii electronice faţă de nucleul atomului: într-adevăr, un gradient de cîmp diferit de zero, ca şi oricare vector, se caracterizează printr-o direcţie preferenţială, iar în cazul unei distribuţii sferice a densităţii electronice toate direcţiile din spaţiu care trec prin nucleu sînt echivalente. În cazul unei distribuţii cu simetrie axială a densităţii electronice (care are loc în particular pentru electroni p), axa de simetrie reprezintă o direcţie preferenţială şi gradientul cîmpului este orientat în lungul acestei axe; alegînd această axă drept axă z, avem

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} \neq 0 \qquad (16.54)$$

(vezi (16.19); momentul mecanic electronic este şi el orientat de-a lungul axei de simetrie a densităţii electronice).

Pentru $I > 1/2$ şi $J > 1/2$, numărul cuantic F capătă cel puţin trei valori, şi pentru cazul considerat $\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = 0 \text{ şi, prin urmare, } Q = 0\right)$ este caracteristică respectarea regulii intervalelor (16.17):

$$\delta_{F,\,F+1} : \delta_{F+1,\,F+2} : \ldots = (F + 1) : (F + 2) : \ldots \qquad (16.55)$$

Spre deosebire de regula intervalelor pentru structura fină (pentru termenii de multipleți cu valori date ale lui L și S vezi (9.36), care este foarte aproximativă, regula intervalelor pentru structura hiperfină, în cazul $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = 0$, este respectată cu o foarte mare precizie. Abaterile de la această regulă constituie o dovadă a existenței interacțiunii de cvadripol *.

Am discutat o serie de cazuri particulare. În cazul general cînd pentru $I > 1/2$ pentru nivele cu $J > 1/2$ gradientul cîmpului $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} \neq 0$, trebuie utilizată formula completă (13.51). Utilizînd această formulă și cunoscînd cel puțin două diferențe δ_{F_1, F_2} dintre nivele vecine, putem găsi două constante A și B.

În cazul a două diferențe cunoscute, pentru determinarea lui A și B există două ecuații. În cazul cînd se cunosc trei sau mai multe diferențe, obținem un număr corespunzător de ecuații pentru găsirea acelorași două constante, fapt care face ca determinarea lor să fie mai sigură. Dacă ecuațiile respective nu sînt compatibile, aceasta indică existența unor abateri de la formula (16.51), abateri care se pot datora unor momente de ordin superior, în primul rînd unui moment de octupol. La luarea în considerare a momentului de control trebuie adăugat la membrul drept al formulei (16.51) un termen de tipul $Cf(F, I, J)$, unde C este constanta interacțiunii de octupol, iar $f(F, I, J)$ o anumită funcție de numere cuantice [275].

Cele mai precise date pentru structura hiperfină a nivelelor fundamentale pentru o serie de atomi complicați ale căror nuclee au un spin $I \neq 0$ au fost găsite prin metoda rezonanței magnetice în fascicule atomice. Ca și în cazul atomului de hidrogen, s-au măsurat frecvențele tranzițiilor dintre subnivele în cîmp magnetic și cu ajutorul lor s-au calculat, pe baza teoriei efectului Zeeman pentru structura hiperfină (vezi p. 516 și urm.; pentru amănunte vezi [32] și [42]), mărimile despicărilor.

Drept exemple tipice pot fi date valorile obținute pentru Na, Tl și Cl.

Pentru Na^{23} cu $I = 3/2$, starea fundamentală $3s\ ^2S_{1/2}$ se despică în nivele cu $F = 2, 1$, între care distanța este

$$\delta_{1,2} = 2A = 1\,771{,}631 \pm 0{,}002 \text{ MHz} \approx 0{,}059 \text{ cm}^{-1}. \qquad (16.56)$$

Menționăm că în același timp au loc cazurile 2 ($J = 1/2$, $C_2(C_2 + 1) - C_1(C_1 + 1) = 0$) și 3 $\left(\text{electron } s, \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = 0\right)$, enumerate mai sus.

Pentru Tl^{203} și Tl^{205} cu $I = 1/2$, starea fundamentală $6p\ ^2P^0_{1/2}$ se despică în nivele cu $F = 1, 0$, între care distanțele sînt

$$\left.\begin{aligned} Tl^{203}\ \delta_{1,0} &= A = 21\,106{,}1 \pm 0{,}5 \text{ MHz} \approx 0{,}704 \text{ cm}^{-1}, \\ Tl^{205}\ \delta_{1,0} &= A = 21\,311{,}5 \pm 0{,}2 \text{ MHz} \approx 0{,}711 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}\right\} \qquad (16.57)$$

Aici se realizează simultan cazurile 1 ($I = 1/2$, $Q = 0$) și 2 ($J = 1/2$).

Pentru atomii de Na și Tl avem despicări condiționate numai de interacțiuni magnetice, ca și în cazul atomului de hidrogen. Mărimea absoluta a despicărilor poate fi reprezentată cu ajutorul unei formule analoge cu formula (16.44) pentru un atom hidrogenoid în care Z^3 și n^3 s-au înlocuit prin niște valori efective [32]. Pentru atomii grei, un exemplu tipic fiind Tl, se observă despicări apreciabile, de ordinul zecimilor de cm^{-1}, fapt condiționat de valorile mari ale sarcinilor nucleare efective.

* Sau a unor interacțiuni de ordin superior, în particular de octupol.

Pentru Cl^{35} și Cl^{37} cu $I = 3/2$, starea fundamentală $3p^5\ ^2P^0_{3/2}$ se despică în patru nivele cu $F = 3, 2, 1, 0$. Aici avem de-a face cu cazul general cînd trebuie ținut seama de interacțiunea de cvadripol, și formula (16.51) ne dă

$$\delta_{0,1} = A + B; \quad \delta_{1,2} = 2A - B; \quad \delta_{2,3} = 3A - B. \qquad (16.58)$$

Din valorile distanțelor $\delta_{0,1}$, $\delta_{1,2}$ și $\delta_{2,3}$ găsite experimental și utilizînd relația (16.58) se pot găsi valorile A și B:

$$\left.\begin{aligned} Cl^{35} &\begin{cases} A = 205{,}050 \pm 0{,}005 \text{ MHz} \approx 0{,}00685 \text{ cm}^{-1}, \\ B = \ \ 54{,}873 \pm 0{,}005 \text{ MHz} \approx 0{,}00185 \text{ cm}^{-1}, \end{cases} \\ Cl^{37} &\begin{cases} A = 170{,}681 \pm 0{,}010 \text{ MHz} \approx 0{,}00569 \text{ cm}^{-1}, \\ B = \ \ 43{,}253 \pm 0{,}001 \text{ MHz} \approx 0{,}00144 \text{ cm}^{-1}. \end{cases} \end{aligned}\right\} \qquad (16.59)$$

Observăm că în cazul de față despicarea este condiționată atît de interacțiunile magnetice, cît și de cele electrostatice, ultima interacțiune fiind de cîteva ori mai mică decît primele (vezi p. 516).

Există și cazuri în care $B > A$. Un asemenea caz se realizează pentru I^{127} cu $I = 5/2$. Nivelul fundamental al atomului, $5p^5\ ^2P^0_{3/2}$, se despică în patru nivele cu $F = 4, 3, 2, 1$, și pentru A și B se obțin valorile

$$I^{127} \left\{ \begin{aligned} A &= \ \ 827{,}265 \pm 0{,}003 \text{ MHz} \approx 0{,}0276 \text{ cm}^{-1}, \\ B &= 1\,146{,}356 \pm 0{,}010 \text{ MHz} \approx 0{,}0382 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \right\} \qquad (16.60)$$

Menționăm că aici există abateri de la formula (16.51), care se explică prin existența unei interacțiuni de octupol cu constanta $C = 0{,}0023 \pm 0{,}0004$ MHz. Din mărimea acestei constante se poate calcula valoarea Ω a momentului de octupol egală cu $\Omega = (0{,}17 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-24}\ \mu_{nucl}$. Valoarea respectivă are un ordin de mărime corect $\mu_{nucl} R^2$, unde R reprezintă dimensiunile nucleului * (vezi [42], p. 243, și [70], p. 129 și 137).

Structura hiperfină a nivelelor de energie atomice poate fi determinată pe calea studierii prin metode optice a structurii hiperfine a liniilor spectrale în domeniile vizibil și ultraviolet ale spectrului. Precizia metodelor optice este mult mai mică decît precizia metodei rezonanței magnetice în fascicule atomice; în cele mai favorabile cazuri, despicările se determină cu o precizie pînă la zecimi de procent, iar în mod obișnuit cu o precizie de ordinul procentelor. Totuși, aceste metode permit să se găsească despicările nu numai pentru termenii normali, ci și pentru nivelele atomice excitate, și din punct de vedere experimental prezintă un domeniu de aplicabilitate mai mare în comparație cu metoda rezonanței magnetice în fascicule atomice. Metodele optice sînt deosebit de eficace pentru deter-

* Ordinul de mărime al momentelor electrice cu l dat (vezi p. 508) este eR^l, iar cel al momentelor magnetice cu l dat μR^{l-1}, unde μ este momentul magnetic de dipol ($l = 1$). Pentru octupol $l = 3$.

minarea valorilor spinului nuclear şi pentru evaluarea aproximativă a mărimii momentelor magnetice nucleare.

Linia spectrală care are o structură hiperfină prezintă un ansamblu de componente corespunzătoare tranziţiilor dintre două nivele despicate, superior şi inferior, cu valorile $F_1 = J_1 + I,\ J_1 + I - 1, \ldots, |J_1 - I|$ şi $F_2 = J_2 + I,\ J_2 + I - 1, \ldots, |J_2 - I|$. În conformitate cu regulile de selecţie sînt permise tranziţiile $F_2 = F_1$, $F_1 \pm 1$ şi tabloul structurii hiperfine ce se obţine este analog cu tabloul structurii fine corespunzător cuplajului normal. Numerelor cuantice L, S şi J le corespund numerele cuantice J, I şi F, multipleţilor de tipul $L \to L$ liniile $J \to J$ ($J_2 = J_1$), multipleţilor de tipul $L \to L - 1$ liniile $J \to J - 1$ ($J_2 = J_1 - 1$), păstrării valorii S (adică a multiplicităţii $\varkappa = 2S + 1$) invarianţa lui I. În acelaşi timp, pentru o valoare a spinului egală cu I avem un tablou analog multipletului cu $\varkappa = 2I + 1$, adică structura hiperfină a liniilor pentru $I = 1/2$ este analogă dubleţilor, pentru $I = 1$ tripleţilor ş.a.m.d. Formulele generale (9.42)—(9.44) pentru intensităţile relative rămîn valabile dacă J se înlocuieşte prin F, L prin J şi S prin I. În mod corespunzător, în cazul unor valori întregi ale lui J, pentru nivelele ce se combină (adică pentru structura hiperfină a liniilor spectrale ale atomilor cu un număr impar de electroni) este valabilă şi tabela 9.12 (p. 321). Pentru liniile $J \to J$ şi $J \to J - 1$ se obţin distribuţii caracteristice de intensităţi, descrise în § 9.6.

Drept exemplu poate servi structura hiperfină a dubletului de rezonanţă Na 5 895,9 şi 5 890,0 Å (liniile D), legată de existenţa la Na^{23} a spinului $I = 3/2$. În figura 16.5 sînt arătate schemele tranziţiilor corespunzătoare şi tablourilor de despicare ce se obţin.

Structura hiperfină a liniilor D a fost pusă în evidenţă pentru prima oară de către Terenin şi Dobroţev în 1928 [197]. S-a constatat că fiecare linie este formată din două componente, corespunzătoare tranziţiilor pe două nivele inferioare cu $F = 2$ şi $F = 1$ (despicarea nivelelor superioare $2p\ {}^2P^0_{1/2}$ şi $2p\ {}^2P^0_{3/2}$ este mult mai mică decît despicarea nivelului inferior $2s\ {}^2S_{1/2}$ şi nu a fost pusă în evidenţă din cauza puterii de rezoluţie insuficiente.

În cazul de faţă, mărimea spinului nu poate fi determinată pe baza numărului de componente (egal cu doi, deoarece $J = 1/2$), însă poate fi găsită din raportul intensităţilor a două componente, şi anume

$$\varepsilon = \frac{2\left(I + \dfrac{1}{2}\right) + 1}{2\left(I - \dfrac{1}{2}\right) + 1} = \frac{2I + 2}{2I} = \frac{I + 1}{I}. \qquad (16.61)$$

Experimental a fost obţinută valoarea 1,7, care concordă numai cu raportul teoretic 5/3 = 1,67 al ponderilor statistice pentru $I = 3/2$ ($\varepsilon = 3$ pentru $I = 1/2$ şi $\varepsilon \leqslant 1,4$ pentru $I \geqslant 5/2$).

Un alt exemplu îl oferă structura hiperfină a liniei 4 234 Å Co I, pentru care schema tranziţiilor şi tabloul de despicare ce se obţine sînt prezentate în figura 16.6. În acest caz experimental se observă opt componente, corespunzătoare tranziţiilor celor mai intense de tipul $\Delta F = \Delta J = 1$.

După numărul componentelor se determină imediat valoarea $I = 7/2$ ($2I + 1 = 8$).

O informaţie preţioasă cu privire la momentele nucleare o poate oferi studiul efectului Zeeman pe structura hiperfină a liniilor spectrale. În acest caz, caracteristic pentru efectul Zeeman este faptul că, datorită micimii

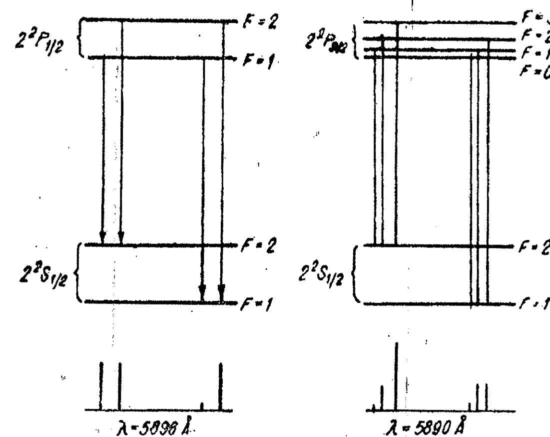


Fig. 16.5. — Structura hiperfină a liniilor D: $A({}^2S_{1/2}) = 0,02955$ cm^{-1}. Despicarea nivelelor ${}^2P^0_{1/2}$ şi ${}^2P^0_{3/2}$ sînt mici şi sînt arătate la o scară exagerată.

despicării hiperfine, chiar cîmpuri exterioare relativ slabe în valoare absolută sînt deja intense (este satisfăcută condiţia (16.30)) şi, în consecinţă, poate fi uşor observată orientarea independentă a momentelor I şi J, fiecare dintre acestea efectuînd independent o mişcare de precesie în jurul direcţiei cîmpului. În conformitate cu formula (16.32), cu ocazia tranziţiei dintre două nivele avînd factorii g egali cu g_1 şi g_2 şi constante de interacţiune magnetică A_1 şi A_2, frecvenţele tranziţiilor $m_{J_1} \to m_{J_2}$ sînt

$$\delta_{m_{J_1}, m_{J_2}} = (g_2 m_{J_2} - g_1 m_{J_1})\, \mu_B H + (A_2 m_{J_2} - A_1 m_{J_1})\, m_I. \qquad (16.62)$$

Analog cu (14.54) şi (14.55), regulile de selecţie sînt $\Delta m_J = 0, \pm 1$ şi $\Delta m_I = 0$. În consecinţă, fiecare componentă $m_{J_1} \to m_{J_2}$ ce se obţine în lipsa structurii hiperfine (componenta π pentru $\Delta m_J = m_{J_1} - m_{J_2} = 0$ şi componenta σ pentru $\Delta m_J = m_{J_1} - m_{J_2} = \pm 1$, vezi începutul § 14.2) se despică în $2I + 1$ componente cu $m_I = I, I - 1, \ldots, -I$, situate la distanţe $A_2 m_{J_2} - A_1 m_{J_1}$ egale. După numărul acestor componente se determină imediat valoarea lui I.

Un asemenea tablou se observă în particular la bismut, pentru care structura hiperfină a numeroase linii spectrale a fost studiată în amănunt și s-au verificat pentru prima oară schemele teoretice de despicare. Într-un

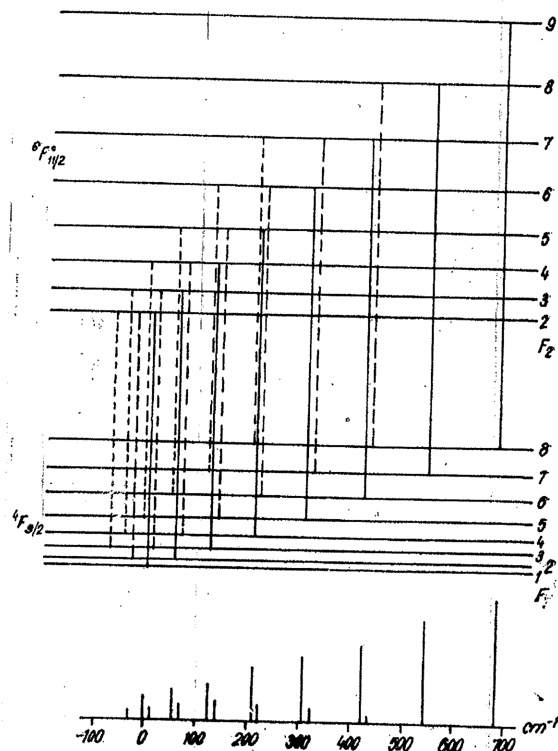


Fig. 16.6. — Structura hiperfină a liniei $\lambda = 4234$ Å Co I, $3d^7 4s^2\,{}^4F_{9/2} - 3d^7\ 4s\ (a\,{}^5F)\ 4p\ {}^6F^0_{11/2}$ $(a^4 F_{9/2} - z\,{}^6F^0_{11/2})$. $A_1 = A\,({}^4F_{9/2}) = 0{,}014$ cm^{-1}, $A_2 = A\,({}^6F^0_{11/2}) = 0{,}028$ cm^{-1}; linii pline — tranziții $\Delta F = F_2 - F_1 = +1$, linii întrerupte — tranziții $\Delta F = F_2 - F_1 = 0$, linii punctate — tranziții $\Delta F = F_2 - F_1 = -1$ (sînt foarte slabe și nu sînt reprezentate în partea de jos a figurii).

cîmp magnetic destul de intens se obține un tablou obișnuit de despicare Zeeman, în conformitate cu schema de tip (14.38), însă fiecare componentă este despicată în 10 componente echidistante ca urmare a valorii $I = 9/2$ din cazul nucleului Bi^{209}. În figura 16.7 este arătat tabloul de despicare al liniei 4 722 Å Bi I, pentru care efectul descris se observă foarte clar.

În cazul liniilor cu structură hiperfină, despicarea prin efect Zeeman influențează în mod substanțial asupra polarizării emisiei de rezonanță (vezi p. 27). După cum se poate arăta, polarizarea parțială a emisiei de rezonanță a atomilor aflați în cîmp magnetic și care se obține în cazul excitării cu lumină polarizată liniar depinde de valoarea I a spinului nuclear. Acest fenomen se utilizează într-una din variantele metodei de dublă rezonanță, elaborată de Kastler și colaboratori [255] *. Polarizarea emisei de rezonanță a atomilor aflați în cîmpul magnetic

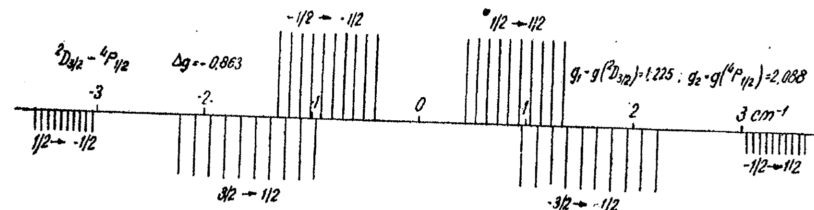


Fig. 16.7. — Structura hiperfină a liniei $\lambda = 4722{,}55$ Å BiI, $6s^26p^3\,{}^2D^0_{3/2} - 6s^26p^2\ ({}^3P_0)\ 7s\,{}^4P_{1/2}$ în cîmp magnetic. Tabloul de despicare a fost calculat după formula (16.62) pentru un cîmp H = 42 800 gauss (μ_BH = 2 cm^{-1}) pentru $A_1 = A\,({}^2D^0_{3/2}) = -0{,}040$ cm^{-1} și $A_2 = A\,({}^4P_{1/2}) = 0{,}166$ cm^{-1}; $J_1 = 3/2$, $J_2 = 1/2$, $I = 9/2$.

constant H_0 se reduce dacă se aplică simultan cîmpul de radiofrecvență H_1, care provoacă tranzițiile de rezonanță între subnivelele de despicare Zeeman a nivelului excitat al atomului, nivel inițial pentru emisia în cauză. Prin această metodă poate fi determinată structura hiperfină a nivelelor atomice excitate atît în cazul unor despicări mari, cît și al unora mici.

În încheierea acestui paragraf trebuie menționat că observarea structurii hiperfine a liniilor spectrale se complică în cazul izotopilor prin aceea că diverși izotopi ai elementului dat dau o structură hiperfină diferită. În același timp se observă și deplasări izotopice ale liniilor spectrale care au loc pentru izotopi cu un spin nuclear $I = 0$ și care sînt diferite pentru izotopi diferiți. În paragraful următor vom analiza mai în amănunt deplasarea izotopică a nivelelor de energie și a liniilor spectrale.

§ 16.5. DEPLASAREA IZOTOPICĂ A NIVELELOR DE ENERGIE ȘI A LINIILOR SPECTRALE

În spectroscopie, un rol important îl joacă *efectele izotopice* legate de deplasarea izotopică, adică de înlocuirea în sistemul atomic studiat a nucleelor inițiale prin nuclee izotopice cu o altă masă, însă cu aceeași sarcină. Aceste efecte sînt deosebit de importante în spectroscopia moleculară: pozițiile relative atît ale nivelelor de energie de vibrație, cît și a celor de rotație, cum și frecvențele tranzițiilor respective, se pot schimba apreciabil în cazul unor substituiri izotopice, în particular în cazul înlocuirii hidrogenului ușor prin cel greu, cu zeci de procente. Aici variația masei nucleelor

* Prin metoda de dublă rezonanță se obișnuiește să se înțeleagă metoda prin care se realizează simultan pentru un sistem atomic dat o rezonanță pe două frecvențe.

se resimte în mod direct asupra vitezei mişcărilor lor de vibraţie şi de rotaţie. Efectele moleculare izotopice respective, de rotaţie şi de vibraţie, vor fi discutate în partea a III-a (vezi p. 666 şi 714). (În spectroscopia atomică, efectele izotopice se manifestă într-o măsură mult mai mică, deoarece variaţia masei nucleului, în cazul unei sarcini neschimbate, influenţează în foarte mică măsură asupra mişcării electronilor din atomi (vezi § 6.2). Efectele izotopice devin importante numai în cazul studierii structurii hiperfine a nivelelor electronice de energie ale atomilor. În esenţă, efectul izotopic constă în modificarea structurii hiperfine, provocată de modificarea momentelor nucleului, diferite pentru diferiţi izotopi ai aceluiaşi element.

Dat fiind că majoritatea elementelor chimice întîlnite în natură au cîţiva izotopi, tabloul de despicare ce se observă pentru aceste elemente reprezintă suprapunerea tablourilor de despicare corespunzătoare diverşilor izotopi.

Cu ocazia trecerii de la un izotop par la unul impar, în locul unui spin întreg (în cazul izotopilor pari de cele mai multe ori spin nul) se obţine un spin semiîntreg. La o trecere de la un izotop la altul cu aceeaşi paritate, spinul poate să nu-şi schimbe valoarea, însă şi în asemenea cazuri totdeauna se modifică într-o măsură mai mare sau mai mică momentele nucleare magnetice (pentru $I \geqslant 1/2$) şi electrice (pentru $I \geqslant 1$). În tabela 16.1 se pot găsi o serie de asemenea exemple: Ga^{69} şi Ga^{71}, Mo^{95} şi Mo^{97}, Cd^{111} şi Cd^{113} ş.a.m.d.]

Prin *deplasare izotopică* se înţelege deplasarea nivelelor electronice de energie nelegată de despicarea hiperfină şi modificarea frecvenţelor tranziţiilor dintre ele (care se manifestă printr-o deplasare a liniilor în spectru) în cazul unor substituiri izotopice. De regulă, mărimea deplasărilor izotopice este de acelaşi ordin de mărime ca şi mărimea despicării hiperfine, ea reprezentînd zecimi şi sutimi de cm^{-1}. Observînd în domeniile spectrale vizibil sau ultraviolet un amestec de izotopi (natural sau artificial) cu ajutorul unor instrumente optice cu o dispersie mare, tabloul ce se obţine este determinat de cele mai multe ori atît de despicarea hiperfină, cît şi de deplasarea izotopică. Fiecare izotop emite linia sa corespunzătoare tranziţiei electronice date, simplă pentru $I = 0$ şi despicată pentru $I \geqslant 1/2$. Mărimea despicării hiperfine în cazurile concrete poate fi atît mai mare, cît şi mai mică decît mărimea deplasărilor izotopice.

Tabloul cel mai complicat se obţine atunci cînd despicarea hiperfină este comparabilă cu deplasarea izotopică.

Un asemenea caz are loc în cazul liniilor mercurului, în particular în cazul liniei de rezonanţă 2 537 Å, a cărei structură o vom discuta mai în amănunt. La mercur există şapte izotopi stabili cu următoarea frecvenţă procentuală:

$$\left.\begin{matrix} 196 & 198 & 199 & 200 & 201 & 202 & 204 \\ 0{,}146 & 10{,}02 & 16{,}84 & 23{,}13 & 13{,}22 & 29{,}80 & 6{,}85 \end{matrix}\right\} \qquad (16.63)$$

Cu excepţia izotopului Hg^{196}, conţinutul procentual al tuturor celorlalţi izotopi este suficient de mare şi de aceea liniile lor sînt destul de intense. Patru izotopi par-pari Hg^{198}, Hg^{200}, Hg^{202}, Hg^{204} au spinul $I = 0$ şi dau patru linii nedespicate, dispuse aproximativ la distanţe egale. Izotopii

Hg^{199} cu $I = 1/2$ şi Hg^{201} cu $I = 3/2$ dau linii despicate în două şi, respectiv trei componente (fig. 16.8 *a*). Drept rezultat se obţine structura hiperfină a liniei 2 537 Å, reprezentată în figura 16.8 *b*; punctat sînt reprezentate poziţiile liniilor izotopilor Hg^{199} şi Hg^{201}, care s-ar fi obţinut în lipsa despicării*. În total se obţin cinci componente, a căror intensitate se determină prin

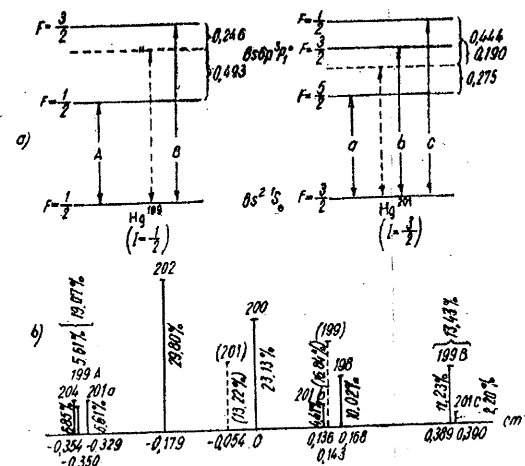


Fig. 16.8. — Structura hiperfină şi izotopică a liniei λ = 2537 Å Hg I: *a* — structura hiperfină pentru izotopii 199 şi 201; *b* — tabloul de despicare a liniei.

compoziţia izotopilor respectivi şi prin rapoartele intensităţilor componentelor de despicare hiperfină pentru Hg^{199} şi Hg^{201}.

Sub forma cea mai pură, deplasarea izotopică poate fi studiată atunci cînd despicarea hiperfină nu are loc sau este suficient de mică în comparaţie cu această deplasare. Trebuie subliniat că, dacă pentru studiul despicării hiperfine cel mai bine este să se lucreze cu izotopi separaţi, deplasarea izotopică, în principiu, trebuie studiată într-un amestec de izotopi; este de dorit să se lucreze cu izotopi în proporţii aproximativ egale.

În cazul elementelor uşoare, deplasările izotopice scad o dată cu creşterea masei, pentru elemente medii ele sînt mici, iar apoi, în cazul elementelor grele, cresc o dată cu creşterea masei. Acest lucru este legat de faptul că pentru elemente uşoare deplasările izotopice sînt determinate de *masa finită* a nucleului (masa nucleului $m_{nucl} = M$ nu poate fi considerată infinit mare în comparaţie cu masa m_e a electronului), iar pentru elemente grele prin *volumul finit* al nucleului (nu se poate considera nucleul ca fiind

* Aceste poziţii corespund centrelor de greutate ale nivelului $6s6p\ ^3P_1^0$, însemnat în figura 16.8 *a* cu o linie punctată.

punctual şi, în consecinţă, să se neglijeze dimensiunile nucleului). În felul acesta, deplasarea izotopică este condiţionată de doi factori diferiţi. Îi vom analiza pe fiecare în parte şi vom începe cu efectul *de masă*.

Aşa cum s-a menţionat în § 6.2 în cazul unui atom monoelectronic, valoarea constantei lui Rydberg, luînd în considerare mişcarea nucleului, se determină cu ajutorul formulei (6.17):

$$R = \frac{R_\infty}{1+\frac{m_e}{M}} \approx R_\infty\left(1-\frac{m_e}{M}\right).$$

În mod corespunzător, valoarea absolută T a energiei atomului, socotită faţă de limita de ionizare (mărimea termenului), se exprimă, în conformitate cu (6.13), cu ajutorul formulei

$$T = -E = R\frac{Z^2}{n^2} = R_\infty\frac{Z^2}{n^2}\left(1-\frac{m_e}{M}\right) = T_\infty\left(1-\frac{m_e}{M}\right), \qquad (16.64)$$

unde prin T_∞ s-a notat valoarea absolută a energiei corespunzătoare unei mase infinite a nucleului. Nivelul de energie se situează cu atît mai profund, cu cît masa nucleului este mai mare, iar mărimea deplasării cu ocazia trecerii de la un nucleu cu o masă mai mică, M_1, la un nucleu cu o masă mai mare, M_2, este

$$\Delta T = T_2 - T_1 = T_\infty\left(\frac{m_e}{M_1}-\frac{m_e}{M_2}\right) = T_\infty\frac{m_e(M_2-M_1)}{M_1 M_2}. \qquad (16.65)$$

Deplasarea izotopică se obişnuieşte să fie considerată *pozitivă* cînd nivelul de energie se deplasează în jos şi cînd frecvenţa tranziţiei *creşte o dată cu creşterea masei nucleului*. Formula (16.65) descrie deplasările izotopice pozitive. Pentru obţinerea deplasării $\Delta\nu$ a liniei spectrale, din deplasarea $\Delta T''$ a nivelului inferior trebuie scăzută deplasarea $\Delta T'$ a nivelului superior. În cazul dat,

$$\Delta\nu = \Delta T'' - \Delta T' = (T''_\infty - T'_\infty)\frac{m_e(M_2-M_1)}{M_1 M_2} = \nu\frac{m_e(M_2-M_1)}{M_1 M_2}. \qquad (16.66)$$

Pentru atomul de deuteriu, în comparaţie cu atomul de hidrogen, se obţine deplasarea relativă $\frac{1}{2}\frac{m_e}{m_H} \approx \frac{1}{3\,670} \approx 2{,}7\cdot 10^{-4}$, ceea ce pentru $\nu = 20\,000\ \text{cm}^{-1}$ dă o deplasare absolută de ordinul a 5 cm^{-1} (vezi tabela 6.2, p. 199).

O dată cu creşterea masei nucleului, deplasarea izotopică descreşte rapid, pentru $M_2 \approx M_1 = M$ proporţional cu $\frac{1}{M^2}$, adică invers proporţional cu pătratul masei. Pentru $M = 10$ şi $\Delta M = 1$ obţinem o deplasare relativă $\frac{1}{100}m_e$, iar pentru $M = 40$ şi $\Delta M = 1$, $\frac{1}{1\,660}m_e$*. În ultimul

* Unde M şi m_e sînt exprimate în unităţi de masă atomică, adică $m_e = \frac{1}{1\,835}$.

caz, corespunzător Ca ($Z = 20$), deplasările izotopice pentru domeniile vizibil şi ultraviolet ale spectrului sînt de ordinul miimilor de cm^{-1}.

Formula (16.66) se referă la atomii monoelectronici. Pentru atomii polielectronici, luarea în considerare a mişcării nucleului este mai complicată, însă ordinul de mărime al deplasării izotopice, condiţionate de masa finită a nucleului, se determină, ca şi înainte, cu ajutorul acestei formule şi deosebirea se obţine doar în ceea ce priveşte valorile numerice ale deplasării, care pot diferi cu cîteva zeci de procente. Deplasările relative $\Delta\nu_{M,M+1}$ şi $\Delta\nu_{M+1,M+2}$ pentru izotopi cu masele M, $M+1$ şi $M+1$, $M+2$ sînt, de regulă, apropiate între ele, în acord cu formula (16.66); discordanţele nu depăşesc în general 10%.

Deosebit de mici sînt deplasările izotopice pentru elementele din sistemul periodic avînd Z cuprins între 30 şi 40. Ele nu depăşesc, de regulă, miimi de cm^{-1} şi într-o serie de cazuri nu pot fi puse în evidenţă. Pentru elemente mai grele, deplasările izotopice cresc ca urmare a influenţei volumului finit al nucleului, efectul *de volum*, la a cărui expunere vom trece în cele ce urmează.

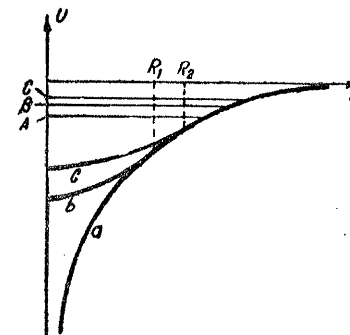


Fig. 16.9. — Dependenţa energiei potenţiale a electronului de dimensiunile nucleului.

Trebuie subliniat că acest efect prezintă un interes deosebit pentru studiul structurii nucleelor atomice (în particular a celor par-pare, pentru care $I = 0$).

Explicarea fizică a efectului de volum constă în aceea că în atom interacţiunea electrostatică a electronilor cu nucleul depinde, în cazul unui nucleu de dimensiuni finite, de distribuţia sarcinii în volumul nucleului. Pentru un nucleu punctual cu o sarcină Ze, energia potenţială a electronului la o distanţă r mică faţă de nucleu este $-\frac{Ze^2}{r}$ (vezi (7.1)) şi scade nelimitat o dată cu micşorarea lui r (vezi fig. 16.9, curba *a*). În cazul unui nucleu cu o sarcină distribuită în volum, energia potenţială pentru distanţe $r < R$, unde R este raza nucleului, descreşte mai lent şi rămîne finită (curbele *b* şi *c* pentru două valori R_1 şi R_2 ale razei nucleului şi pentru aceeaşi sarcină a acestuia). Dacă electronul se mişcă tot timpul în afara nucleului, energia lui nu depinde de raza nucleului; dacă însă din cînd în cînd el pătrunde în interiorul nucleului, energia lui depinde de raza nucleului şi este cu atît mai mare, cu cît această rază este mai mare. Pentru un asemenea electron penetrant trebuie să se observe deplasarea nivelului de energie în sus, deplasare care creşte o dată cu creşterea razei nucleului. În figura 16.9 sînt arătate schematic poziţiile A, B şi C ale aceluiaşi nivel de energie corespunzătoare curbelor *a*, *b* şi *c*.

După cum se știe, raza R a nucleului crește o dată cu creșterea numărului de masă respectiv A (volumul nucleului este proporțional cu A și raza, în mod corespunzător, cu $A^{1/3}$), de aceea pentru izotopii mai grei ai unui element dat R este mai mare decît pentru nuclee mai ușoare. În mod corespunzător, deplasarea izotopică trebuie să fie negativă la o trecere de la un izotop cu masa M_1 la unul cu masa $M_2 > M_1$, nivelul se deplasează în sus (de la B la $+C$ în cazul din fig. 16.9).

În conformitate cu tabloul descris, deplasarea izotopică pentru starea electronului, caracterizată printr-o anumită distribuție a densității electrice, trebuie să fie mare dacă această densitate este mare în vecinătatea nucleului. Într-adevăr, deplasarea izotopică pentru nuclee grele este determinată în cea mai mare parte de existența electronilor s, pentru care maximul densității electronice se atinge în originea coordonatelor (vezi p. 205); deplasarea izotopică, condiționată de electroni cu $l \neq 0$, este foarte mică.

Experimental se observă deplasarea izotopică $\Delta\nu$ a liniilor spectrale, egală cu diferența $\Delta T'' - \Delta T'$ a deplasărilor izotopice ale nivelelor ce se combină (vezi p. 538). Menționăm că în acest caz este importantă deplasarea condiționată de electronii exteriori care participă la tranziții; în schimb, deplasarea condiționată de electronii din păturile interioare, ale căror stări nu se schimbă în timpul tranzițiilor optice, este aceeași pentru stările inițială și finală. De aceea prin $\Delta T''$ și $\Delta T'$, putem înțelege deplasările izotopice ale nivelelor condiționate numai de electronii exteriori. De obicei pentru configurații care nu conțin electroni exteriori s se admite că deplasarea ΔT este nulă. Experiența arată că deplasarea nivelelor pentru configurații care conțin doi electroni ns este aproximativ de două ori mai mare decît deplasările în cazul configurațiilor care conțin un electron de acest fel, lucru care de altfel era de așteptat.

Semnul deplasării liniei depinde de faptul care dintre nivele se deplasează mai mult, cel superior sau cel inferior. Pentru tranzițiile des întîlnite $ns \to np$ dintre nivelul inferior S și nivelul superior P, de exemplu în cazul liniilor de rezonanță ale atomilor cu un singur și cu doi electroni s în stare normală, nivelul inferior se deplasează în sus mai mult decît cel superior și deplasarea liniei este negativă, adică are loc — în cazul creșterii masei izotopului — înspre frecvențele mai mici, adică înspre lungimile de undă mai mari.

În cazul unui singur electron exterior s (cazul atomilor metalelor alcaline), $\Delta T'' = \Delta T < 0$ pentru nivelul $ns\ ^2S_{1/2}$ și $\Delta T' \approx 0$ pentru nivelele $np\ ^2P^0_{1/2,\,3/2}$. În cazul a doi electroni exteriori (cazul atomilor metalelor alcalino-pămîntoase și al atomilor de Zn, Cd și Hg), $\Delta T'' \approx 2\Delta T$ pentru nivelul $ns^2\ ^1S_0$, $\Delta T' \approx \Delta T$ pentru nivelul $nsnp\ ^3P_1$. În ambele cazuri se obține o deplasare negativă a liniilor de rezonanță, de ordinul ΔT, unde ΔT este deplasarea condiționată de un singur electron ns. Drept exemplu poate servi deplasarea izotopică pentru linia de rezonanță Hg 2 537 Å (vezi fig. 16.8).

Dependența deplasării izotopice de masă este importantă în cazul existenței a trei sau mai mulți izotopi. Numărul cel mai mare de date există pentru elemente cu Z par, la care există mai mulți izotopi stabili. Distanțele dintre linii pentru izotopii par-pari consecutivi (Z par, A par) sînt de cele mai multe ori aproximativ aceleași, coincizînd cu o eroare de 10%. În

schimb, centrele de greutate * ale liniilor izotopilor par-impari ai aceluiași element nu se situează la mijloc, între liniile izotopilor pari, ci sînt deplasate suplimentar, înspre izotopii cu o masă mai mică. De exemplu, pentru linia Hg 2 537 Å (un tablou analog se obține și în cazul altor linii) distanțele pentru perechile de izotopi pari 198—200, 200—202, 202—204 se găsesc în raportul 0,94 : 1 : 0,98; pentru izotopii impari 199 și 201 centrele de greutate ale liniilor sînt apropiate de liniile izotopilor 198 și, respectiv, 200 (vezi fig. 16.8).

Valoarea absolută a deplasării izotopice crește pentru nuclee grele, așa cum s-a menționat mai înainte (p. 540). Pentru U, Pu și Am, deplasările izotopice (pentru izotopi cu numere de masă care diferă cu două unități) ating valori apropiate de 1 cm^{-1}.

Considerînd că nucleele prezintă o simetrie sferică și au o rază R proporțională cu $A^{1/3}$ și alegînd într-un anumit mod distribuția sarcinii (admițînd, de exemplu, că în interiorul nucleului densitatea de sarcină este constantă **), se poate deduce formula deplasării izotopice, condiționată de efectul de volum [276]. În conformitate cu această formulă, deplasarea izotopică crește o dată cu creșterea sarcinii și razei nucleului și se obține un ordin de mărime corect pentru valoarea deplasării.

Totuși, valorile numerice pentru majoritatea elementelor se constată a fi mai mici decît cele teoretice, cu excepția elementelor avînd Z în jur de 60, pentru care valorile observate ale deplasărilor sînt considerabil mai mari decît cele teoretice. Dezacordul dintre experiență și teorie poate fi explicat prin caracterul aproximativ al teoriei, care nu ține seama de o serie de factori, în particular nesfericitatea nucleului și posibilitatea lui de deformare cu ocazia interacțiunii lui cu electronii. Luarea în considerare a acestor factori permite să se explice, cel puțin calitativ, valorile mari ale deplasării izotopice [276], [35], [32]. Este important de remarcat că în efectul izotopic se manifestă nu numai proprietățile nucleelor cu $I > 0$, dar și cele ale nucleelor cu $I = 0$, adică ale celor lipsite de spin.

§ 16.6. MODELE NUCLEARE ȘI TEORIILE MOMENTELOR NUCLEARE

Interpretarea teoretică a vastului material experimental privind momentele nucleelor, cum și a datelor cu privire la deplasările izotopice în cazul nucleelor grele, este posibilă în baza modelelor nucleare actuale.

* Izotopii par-impari ($I > 0$), spre deosebire de izotopii par-pari ($I = 0$), au o structură hiperfină.

** În acest caz, pentru $r < R$ energie potențială este de forma

$$U = \left[-\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{R}\right)^2\right]\frac{Ze^2}{R},$$

ceea ce pentru $r = R$ dă $U = -\frac{Ze^2}{R}$, iar pentru $r = 0$ $U = -\frac{3}{2}\frac{Ze^2}{R}$. Așa sînt construite curbele din figura 16.8.

Pentru explicarea proprietăţilor nucleelor atomice s-a propus o serie de modele nucleare, începînd cu modelul picăturii şi terminînd cu modelele păturilor. Pentru modelul picăturii este caracteristică considerarea mişcării colective a nucleonilor, asemănătoare mişcării dintr-o picătură de lichid; dimpotrivă, în cazul modelelor păturilor, la baza tratării stă considerarea nucleului drept un sistem format din particule în stări cuantice individuale bine determinate, ca şi în cazul electronilor din atomi *. Aceste modele reprezintă diverse abordări în rezolvarea problemei cu privire la structura nucleului atomic şi fiecare dintre ele permite să se interpreteze un număr considerabil de fapte, însă constituie doar o anumită aproximaţie, care nu permite să se explice totalitatea faptelor experimentale.

Baza teoriei momentelor nucleare este modelul păturilor nucleare în ipoteza existenţei unei interacţiuni spin-orbită intense (vezi p. 505), care explică destul de bine valorile spinilor nucleari şi regularităţile periodice ale structurii nucleelor, aşa-zisele „numere magice" ale nucleonilor: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126; nucleele care conţin un asemenea număr de protoni sau neutroni sînt deosebit de stabile şi au proprietăţi caracteristice unor pături complete.

Pentru o serie de nuclee, acest model permite să se calculeze aproximativ şi valorile momentelor magnetice şi ale celor de cvadripol, însă în multe cazuri el conduce la rezultate nesatisfăcătoare. În particular aceasta se referă la valorile exagerat de mari ale momentelor de cvadripol pentru unele nuclee grele. Explicarea valorilor momentelor magnetice, şi mai ales ale celor de cvadripol la nuclee grele, de asemenea şi a deplasărilor izotopice exagerat de mari (vezi p. 543), este posibilă pe baza modelului dinamic al nucleului deformabil, propus de A. Bohr. Acest model „generalizat" completează cu succes modelul păturilor în cazul interacţiunii spin-orbită intense, tocmai acolo unde ultimul oferă rezultate nesatisfăcătoare.

Vom analiza pe scurt principiile teoriei actuale a momentelor nucleare **. În conformitate cu modelul păturilor nucleare, mişcarea fiecărui nucleon din nucleu are loc în cîmpul mediu creat de toţi ceilalţi nucleoni. Principala caracteristică a mişcării nucleonului este valoarea momentului lui orbital **l**. Ca şi pentru electronii din atom, pentru valorile consecutive ale lui l se utilizează notaţiile

$$\begin{matrix} l=0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ s & p & d & f & g & h & i \end{matrix} \qquad (16.67)$$

Se obţin o serie de stări s ale nucleonului din nucleu, notate în ordinea creşterii energiilor nucleonului 1s, 2s, 3s,..., ns (unde $n \geqslant 1$), o serie de

* În acest caz, particulele (protonii sau neutronii), ca şi electronii din atomi, se consideră ca nedistincte şi se vorbeşte despre stări cuantice „monoparticule" descrise de funcţii de undă antisimetrice (vezi p. 238).

** O expunere mai amănunţită a acestor probleme poate fi găsită în monografiile Mayer şi Iyensen [27], Blin-Stoyle [33] şi Feenberg [28]. Lucrări cu privire la modelul generalizat al nucleului au fost editate în două numere din „Problemî sovremennoi fiziki" [29].

stări p notate cu 2p, 3p,..., np (unde $n \geqslant 2$) ş.a.m.d. şi ajungem astfel la următoarea schemă a stărilor:

$$\left.\begin{matrix} 1s \\ 2s & 2p \\ 3s & 3p & 3d \\ 4s & 4p & 4d & 4f \\ 5s & 5p & 5d & 5f & 5g \\ 6s & 6p & 6d & 6f & 6g & 6h \\ 7s & 7p & 7d & 7f & 7g & 7h & 7i \end{matrix}\right\} \qquad (16.68)$$

analogă cu schema (6.12).

Dispunerea nivelelor corespunzătoare poate fi obţinută cu uşurinţă în două cazuri-limită: pentru un potenţial corespunzător oscilatorului armonic (fig. 16.10 a) şi pentru o groapă de potenţial sferică, de rază R egală cu raza nucleului (fig. 16.10 b).

În primul caz se obţin nivele echidistante, dintre care cel mai profund este nivelul s, urmează apoi nivelul p, nivelele s şi d care coincid, nivelele p şi f ş.a.m.d, aşa cum se arată în fig. 16.10 a.

Acest fapt rezultă din rezolvarea problemei mecanicei cuantice pentru un oscilator armonic tridimensional, cu o energie potenţială

$$U(r) = \frac{1}{2} kr^2 = \frac{1}{2} k \, (x^2 + y^2 + z^2), \qquad (16.69)$$

corespunzătoare unei forţe cvasielastice $f = -kr$. Valorile posibile ale energiei sînt egale cu suma energiilor a trei oscilatori armonici liniari, care vibrează în lungul axelor x, y, z:

$$E = h\nu \left(v_x + \frac{1}{2}\right) + h\nu \left(v_y + \frac{1}{2}\right) + h\nu \left(v_z + \frac{1}{2}\right) = h\nu \left(v + \frac{3}{2}\right), \qquad (16.70)$$

unde ν este frecvenţa clasică a oscilaţiilor $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$, v_x, v_y, v_z sînt numere cuantice care iau valorile 0, 1, 2, ..., $v = v_x + v_y + v_z$ este numărul cuantic de vibraţie total, care şi el poate lua orice valori întregi. În conformitate cu cele trei grade de libertate, energia de zero este $3 \cdot \frac{1}{2} h\nu = \frac{3}{2} h\nu$. Spre deosebire de cazul monodimensional, toate nivelele cu excepţia nivelului $v = 0$ ($v_x = v_y = v_z = 0$) sînt degenerate în conformitate cu numărul combinaţiilor posibile ale numerelor cuantice v_x, v_y, v_z pentru un v dat. Pentru $v = 1$ se obţin trei combinaţii: $1 + 0 + 0 = 1$, $0 + 1 + 0 = 1$, $0 + 0 + 1 = 1$; pentru $v = 2$ şase combinaţii: $1 + 1 + 0 = 2$, $1 + 0 + 1 = 2$, $0 + 1 + 1 = 2$ şi $2 + 0 + 0 = 2$, $0 + 2 + 0 = 2$, $0 + 0 + 2 = 2$ ş.a.m.d. Numărul total al combinaţiilor, adică gradul de degenerescenţă, este egal cu suma numerelor întregi cuprinse între 1 şi $v + 1$:

$$1 + 2 + 3 + \ldots + (v + 1) = \frac{(v+1)\,(v+2)}{2}, \qquad (16.71)$$

ceea ce pentru $v = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ dă gradele de degenerescenţă 1, 3, 6, 10, 15, 21, 28. Aşa cum se poate arăta, acestea sînt stările cu $l = 0$, cu $l = 1$, cu $l = 0$ şi 2 cu $l = 1$ şi 3, cu $l = 0$, 2 şi 4 ş.a.m.d., adică stările consecutive cu l par pentru un v impar şi cu l impar

85 – c. 168

în cazul unui v impar; în concordanţă cu faptul că stările cu v şi l pari sînt pare, iar stările cu v şi l impari sînt impare (îşi schimbă semnul cu ocazia oglindirii în origine). Gradul de degenerescenţă total $\Sigma 2l + 1$ este cel dat de (16.71) atît în cazul însumării în raport cu l pari între 0 şi v pentru un v par, cît şi pentru o însumare după l impari între 1 şi v pentru un v impar, lucru ce se poate uşor verifica *.

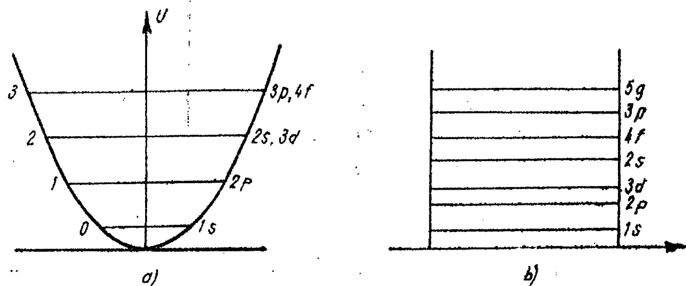


Fig. 16.10. — Potenţialul pentru nucleoni: a — modelul oscilatorului armonic; b — modelul cutiei.

În cel de-al doilea caz, adică în cazul unui potenţial constant, se obţin nivele situate într-un mod mai complex; în acelaşi timp nu mai există coincidenţe între nivele cu valori diferite ale lui l, ca în primul caz.

În cazul unui potenţial constant, aşezarea nivelelor se obţine prin rezolvarea problemei mecanicii cuantice corespunzătoare; analog cazului potenţialului coulombian (problema atomului de hidrogen), ca urmare a simetriei sferice, variabilele se separă în coordonate sferice şi funcţiile de undă se caută sub forma unor produse de tip (6.40) dintre funcţia radială şi funcţia unghiulară. Se obţin aceleaşi funcţii unghiulare ca şi pentru atomul de hidrogen (vezi nota de la p. 235), iar funcţiile radiale au o altă formă $\left(\text{se obţin funcţii Bessel de ordin } l + \frac{1}{2}\right)$, dat fiind că aici pentru $r \leqslant R$ $U(r) = 0$ şi pentru $r \geqslant R$ $U(r) = \infty$. Numerotînd stările în conformitate cu schema (16.68) cu ajutorul numărului întreg n, nivelele pentru un n dat se situează cu atît mai profund cu cît l este mai mare.

Compararea nivelelor se poate face cu uşurinţă în ambele cazuri. Cu ocazia trecerii treptate a potenţialului de la forma parabolică la cea dreptunghiulară, aşezarea nivelelor se schimbă, însă se păstrează valorile l şi nivelele cu acelaşi l nu se intersectează, în conformitate cu regula generală de neintersectare a nivelelor cu aceleaşi numere cuantice ce se păstrează (vezi § 14.5, p. 472). O asemenea comparare este dată în figura 16.11, ţinîndu-se seama de despicarea nivelelor unui oscilator armonic cu $v \gg 2$.

* În cazul unor v pari avem $1 + (2 + 3) + (4 + 5) + \ldots + [v + (v + 1)] = 1 + 5 + 9 + \ldots + (2v + 1) = (2.0 + 1) + (2.2 + 1) + \ldots + (2v + 1) = \frac{v(v+1)}{2}$ şi pentru v impari $(1 + 2) + (3 + 4) + \ldots [v + (v + 1)] = 3 + 7 + 11 + \ldots + (2v + 1) = (2.1 + 1) + (2.3 + 1) + \ldots (2v + 1) = \frac{v(v+1)}{2}$.

Ne putem aştepta ca, pentru nuclee uşoare, potenţialul să fie mai apropiat de cel parabolic, iar pentru nuclee grele de cel dreptunghiular. Acest lucru poate da naştere la o aşezare oarecum diferită a nivelelor mai înalte. Pentru nivele mai profunde, aşa cum arată figura 16.11, ordinea lor cu ocazia trecerii de la un caz limită la celălalt se păstrează.

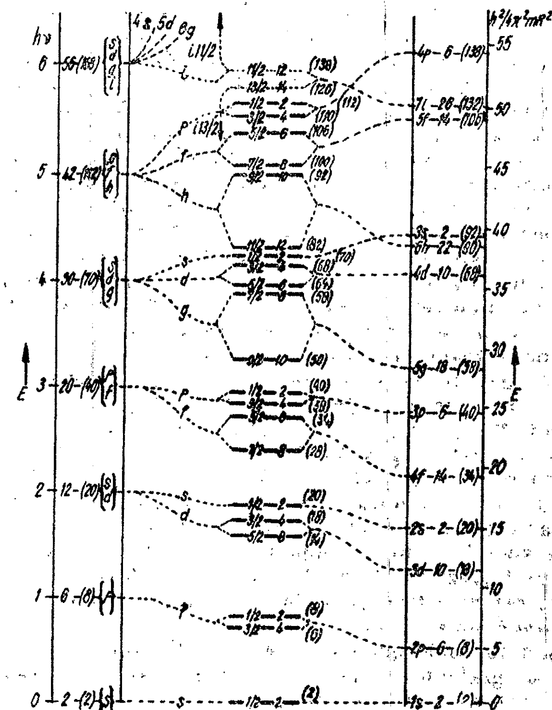


Fig. 16.11. — Schema nivelelor nucleonilor din nucleu.

Pentru a caracteriza complet stările nucleonilor din nucleu, în afară de numerele cuantice n şi l trebuie cunoscute ca şi în cazul electronilor din atom, valorile proiecţiilor momentelor cinetice orbital şi de spin. Pentru un l dat, $m_l = l, l - 1, \ldots, -l$, adică ia $2l + 1$ valori. Spinul nucleonilor este $I = 1/2$ (protonul şi neutronul au spinii egali, $I_p = I_n = 1/2$, vezi (6.1)) şi $m_I = 1/2, -1/2$. Ca şi în cazul electronilor din atom, nivelelor nucleonice din nucleu cu valori n şi l date le corespund $g_l = 2(2l + 1)$ stări cu m_l şi m_I diferiţi şi numerele g_l definesc gradele de degenerescenţă ale acestor nivele. Principiul lui Pauli este valabil şi pentru nucleonii din nucleu * :

* Dat fiind că spinul nucleonilor este semiîntreg şi, prin urmare, ei sînt descrişi cu funcţii de undă antisimetrice (vezi p. 86 şi 237).

nu pot exista doi nucleoni cu ansambluri de numere cuantice egale, adică în cazul de față cu aceleași ansambluri n, l, m_l și m_s. În mod corespunzător se obțin pături nucleonice care se completează cu $2(2l + 1)$ nucleoni fiecare.

De asemenea trebuie ținut seama de faptul destul de important că, spre deosebire de pătura electronică din atom, în nucleu există două specii de particule : protoni și neutroni. Principiul lui Pauli trebuie aplicat pentru fiecare specie de nucleoni în parte *, adică trebuie considerată separat completarea consecutivă a păturilor protonice și neutronice. Vom menționa că, în cazul aceluiași set de nivele pentru protoni și neutroni așezarea nivelelor înseși poate diferi întrucîtva, deoarece forțele care acționează în nucleu asupra protonilor și neutronilor nu sînt aceleași **.

În conformitate cu principiul lui Pauli, pentru schema din figura 16.11 numerele nucleonilor din păturile consecutive în curs de completare sînt 2, 6, 10, 2, 14,... Numărul total al nucleonilor de un anumit fel, indicat în figura 16.11 în paranteze și corespunzător completării tuturor nivelelor profunde terminînd cu cel dat, este 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, 92,... În felul acesta ne putem aștepta la o stabilitate aparte a nucleelor care au numere corespunzătoare de protoni sau neutroni.

În schema descrisă se explică numerele magice 2, 8, 20, corespunzătoare nucleelor deosebit de stabile He^4 ($Z = 2$, $A - Z = 2$), O^{16} ($Z = 8$, $A - Z = 8$) și Ca^{40} ($Z = 20$, $A - Z = 20$) cu pături protonice și neutronice complete, însă numerele magice 28, 50, 82 și 126 rămîn neexplicate. Schema trebuie de asemenea completată pentru explicarea valorilor observate ale spinilor nucleari cu ipoteze privind compunerea momentelor orbitale și de spin. Caracterizînd fiecare nucleon printr-un moment orbital $\mathbf{l}_i$ și printr-unul de spin $\mathbf{I}_i$, putem compune aceste momente pentru a obține momentul total $\mathbf{I}$ (vezi (16.2) și (9.2)) în ordine diferită.

Concretizarea modelelor păturilor nucleare o constituie *ipoteza interacțiunii spin-orbită intense*, care a condus la explicarea cu succes a numerelor magice și a valorilor spinilor nucleari, fapt despre care s-a menționat la începutul paragrafului (p. 543). În conformitate cu această ipoteză, pentru fiecare nucleon momentul lui de spin $\mathbf{I}_i$ și momentul lui orbital $\mathbf{l}_i$ se compun pentru a da momentul total $\mathbf{j}_i$

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{I}_i \tag{16.72}$$

și în mod corespunzător pentru fiecare valoare $l_i > 0$ se obțin două nivele cu valorile $j_i = l_i \pm \frac{1}{2}$. Numai pentru $l_i = 0$, $j_i = I_i = \frac{1}{2}$ se obține un singur nivel dublu degenerat. Despicarea spin-orbită $\delta_{l-\frac{1}{2}, l+\frac{1}{2}}$ a nivelului nucleonului cu l dat depinde de l și se presupune că ea crește o dată

* Proprietățile funcțiilor de undă în raport cu permutările de particule (principiul lui Pauli rezultă tocmai din proprietățile de antisimetrie ale funcțiilor de undă) se referă la particule de același fel.

** În afară de forțele nucleare care se presupun a fi aceleași pentru protoni și neutroni și care joacă un rol primordial, pentru protoni, mai ales în nuclee grele, este necesar — după cum se știe — să se țină seama de forțele coulombiene de repulsie.

cu creșterea lui l și că nivelul cu j mai mare se situează mai profund. Atunci se obține aceeași așezare a nivelelor ca și cea indicată în porțiunea centrală a schemei din fig. 16.11. Ca rezultat, păturile caracterizate prin valorile n, l și j se completează cu $2j + 1$ particule. Păturile consecutive conțin 2, 4, 2, 6, 4, 2, 8,... nucleoni, iar numărul lor total este 2, 6, 8, 14, 18, 20, 28, 32, 40, 50,..., printre care se întîlnesc și numerele magice 28, 50, 82, 126. Tocmai aceste numere corespund distanțelor maxime dintre nivele, adică stabilității maxime a păturilor respective.

Pentru fiecare nucleu format din Z protoni și $A - Z$ neutroni, se poate determina cu ușurință, pe baza schemei din figura 16.11, *configurația protonică și cea neutronică*. De exemplu, pentru Al^{27} ($Z = 13$, $A - Z = 14$) obținem configurația protonică $1s^2_{1/2}$ $2p^4_{3/2}$ $2p^2{}_{1/2}$ $3d^5_{5/2}$ și configurația neutronică $1s^2_{1/2}\, 2p^4_{3/2}\, 2p^2_{1/2}\, 3d^6_{5/2}$. Nucleonii cu valori n, l și j date sînt notați cu simbolul nl_j, iar numărul lor, ca și în cazul păturilor electronice, este indicat cu ajutorul indicelui din dreapta sus. În cazul de față, ultima pătură neutronică este completă, iar în ultima pătură protonică lipsește un proton.

Acum vom analiza, pe baza modelului păturilor nucleare în ipoteza unei interacțiuni spin-orbită intense, problema ce ne interesează privind momentele nucleelor.

Pentru păturile complete, momentul mecanic rezultant este nul și, pentru nuclee la care sînt complete atît păturile protonice, cît și cele neutronice, $I = 0$. Aceste nuclee conțin un număr par de protoni și un număr par de neutroni, motiv pentru care sînt par-pare. Pentru explicarea valorii nule a spinului nucleelor par-pare cu pături incomplete și pentru găsirea valorilor spinului nucleelor par-impare, impar-pare și impar-impare se face o ipoteză suplimentară, anume că, în cazul unui număr par de protoni sau de neutroni în pături incomplete, momentele respective, însumîndu-se, dau $I = 0$ și că valorile $I > 0$ se obțin ca urmare a compunerii momentelor nucleonilor din pături care conțin un număr impar de particule. Valoarea nulă a momentului în cazul unui număr par de particule din pătură poate fi explicată cu ușurință pe baza unei imagini intuitive, coform căreia are loc o compensare reciprocă a momentelor.

Făcînd o asemenea ipoteză pentru toate nucleele par-pare atît cu pături complete (de exemplu O^{16}, $Z = 8$, $A - Z = 8$), cît și cu pături incomplete (de exemplu, Ne^{22}, $Z = 10$, $A - Z = 12$), se obține spinul $I = 0$.

Pentru nuclee par-impare, care conțin pături neutronice cu un număr impar de neutroni (de exemplu Ca^{43}, $Z = 20$, $A - Z = 23$), și pentru nuclee impar-pare, care conțin pături protonice cu un număr impar de protoni (de exemplu, V^{51}, $Z = 23$, $A - Z = 28$), spinul este determinat de momentele particulelor dintr-o asemenea pătură. De regulă, el este pur și simplu egal cu momentul *unui neutron sau proton nepereche*, fapt care este în acord cu ideea compensării momentelor două cîte două. De exemplu, pentru Ca^{43} cu păturile neutronice $1s^2_{1/2}$ $2p^4_{3/2}$ $2p^2_{1/2}$ $3d^6_{5/2}$ $3d^4_{3/2}$ $2s^2_{1/2}$ $4f^3_{7/2}$ și pentru V^{51} cu aceleași pături protonice, $I = 7/2$, adică este egal cu valoarea momentului total al nucleonului $4f_{7/2}$. În ambele cazuri, trei nucleoni

exteriori cu j daţi dau acelaşi spin ca şi un singur nucleon; ne putem imagina că momentele unei perechi de nucleoni se compensează între ele şi rămîne un nucleon nepereche. Există însă cazuri cînd momentul nucleului este determinat de toţi nucleonii din pătura incompletă. De exemplu, pentru Na^{23} ($Z = 11$, $A - Z = 12$) cu păturile protonice $1s_{1/2}^2\ 2p_{3/2}^4\ 2p_{1/2}^2\ 3d_{5/2}^3$, spinul are valoarea $I = 3/2$ (şi nu 5/2) şi în felul acesta este determinat de toţi cei trei protoni $3d_{5/2}$. Trebuie subliniat că numărul unor asemenea cazuri este mic.

Pentru nucleele impar-impare, în toate cazurile cunoscute spinul se determină prin compunerea momentelor protonului nepereche cu cel al neutronului nepereche, $|j_p - j_n| \leqslant I \leqslant j_p + j_n$, unde j_p şi j_n sînt momentele protonului şi neutronului din păturile incomplete. De exemplu, pentru B^{10} ($Z = 5$, $A - Z = 5$) cu aceleaşi pături protonice şi neutronice $1s_{1/2}^2\ 2p_{3/2}^3$, $I = 3$, adică este egal cu suma $j_p + j_n$ ($J_p = j_n = 3/2$).

Observăm că modelul descris explică foarte bine valorile experimentale ale spinilor nucleelor. Cu ajutorul acestuia se pot calcula valorile momentelor magnetice şi de cvadripol.

În cazul cel mai simplu, cînd spinul nucleului este determinat de momentul nucleonului nepereche, pentru momentul magnetic se obţin formulele [32], [33] *

$$\left.\begin{array}{lll} & j = l + \frac{1}{2}, & j = l - \frac{1}{2} \\ \text{pentru protonul nepereche} & \mu_{l+\frac{1}{2}} = l\mu_{nucl} + \mu_p & \mu_{l-\frac{1}{2}} = \dfrac{l - \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}} [(l+1)\,\mu_{nucl} - \mu_p], \\ \text{pentru neutronul nepereche} & \mu_{l+\frac{1}{2}} = \mu_n & \mu_{l-\frac{1}{2}} = \dfrac{l - \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}} \mu_n, \end{array}\right\} \quad (16.73)$$

unde μ_p şi μ_n sînt momentele magnetice ale protonului şi neutronului.

În cazul exemplelor de mai sus V^{51} şi Ca^{43} $\left(l = 3,\ j = l + \frac{1}{2} = \frac{7}{2}\right)$, momentele trebuie să fie $3\mu_{nucl} + 2{,}79\ \mu_{nucl} = 5{,}79\,\mu_{nucl}$ şi respectiv, $-1{,}91\,\mu_{nucl}$ (vezi 16.37) şi (16.39)). Valorile reale sînt $5{,}14\,\mu_{nucl}$ şi $-1{,}31\,\mu_{nucl}$, adică în valoare absolută mai mici decît cele teoretice.

* Ele se deduc aplicînd formule analoge cu (14.30) şi (14.31) (cu μ_{nucl} în loc de μ_B) şi ţinînd seama de faptul că pentru momentul orbital al protonului $g = 1$, iar pentru momentul orbital al neutronului $g = 0$ (neutronul fiind o particulă neîncărcată, nu are un moment magnetic orbital).

Discordanţe există şi în alte cazuri. Diferenţa dintre valorile $\mu_{l+\frac{1}{2}}$ şi $\mu_{l-\frac{1}{2}}$ se obţine mai mică decît cea teoretică. În parte, această discordanţă poate fi explicată dacă se ţine seama de interacţiunea momentelor nucleonilor, însă în cazul nucleelor grele discordanţele rămîn totuşi considerabile într-o serie de cazuri.

Discordanţe deosebit de mari faţă de rezultatele experimentale se obţin în cazul valorilor momentelor de cvadripol. În unele cazuri, experienţa dă pentru nuclee grele valori de 10—20 de ori mai mari decît cele teoretice (calculate conform modelului păturilor nucleare). Discordanţele enumerate pot fi explicate pornind de la ideea deformării nucleului, fapt care joacă un rol esenţial în cazul nucleelor cu configuraţii nucleonice mult diferite de cele corespunzătoare păturilor complete. Forma nucleului încetează a mai fi sferică şi sînt posibile oscilaţii colective ale nucleonilor faţă de distribuţia lor de echilibru după volumul nucleului. Alături de mişcarea de oscilaţie colectivă sînt posibile şi anumite rotaţii colective, asemănătoare undelor de suprafaţă, care înconjură o sferă lichidă. Un asemenea model dinamic al nucleului deformat — modelul „generalizat" al lui Å. Bohr, despre care s-a menţionat la începutul paragrafului, oferă rezultate mulţumitoare în cazul nucleelor grele, permiţînd în particular să se explice momentele de cvadripol exagerat de mari şi deplasările izotopice anormal de mari.

Nu avem posibilitatea să ne oprim în amănunt asupra acestor probleme, legate de teoria actuală a nucleului.

Partea a III-a

SPECTROSCOPIA MOLECULARĂ

17

Forme de mişcare în moleculă şi tipurile de spectre moleculare

§ 17.1 ÎMPĂRŢIREA ENERGIEI MOLECULEI ÎN PĂRŢI ŞI TIPURILE PRINCIPALE DE SPECTRE

Particularităţile caracteristice ale spectrelor moleculare şi deosebirile lor faţă de cele atomice sînt determinate de faptul că în toate moleculele, atît biatomice, formate din doi atomi, cît şi mai ales în cele poliatomice, formate din cel puţin trei atomi, mişcarea este mai complicată decît în atomi. În afară de *mişcarea electronilor*, un rol important îl joacă variaţiile periodice ale aşezării relative a nucleelor, *mişcarea de vibraţie* a moleculei, şi variaţiile periodice ale orientării moleculei ca un întreg în spaţiu, *mişcarea de rotaţie* a moleculei (vezi § 1.5). În felul acesta, în moleculă există trei tipuri de mişcare : electronică, de vibraţie şi de rotaţie. Acest fapt conduce la aceea că spectrele moleculelor sînt considerabil mai complicate decît spectrele atomilor şi, de regulă, au un aspect foarte caracteristic. În domeniile vizibil şi ultraviolet, în locul spectrelor de linii se obţin spectre de bande, formate din bande izolate mai mult sau mai puţin largi, care, în cazul unei dispersii suficiente, pot fi rezolvate în linii discrete, aşezate aproape una de alta, *spectrele electronice* ale moleculelor. În domeniul infraroşu apropiat, moleculele prezintă *spectre de vibraţie* caracteristice, care şi ele sînt formate din bande izolate şi pot fi rezolvate, în cazul unei dispersii mari, în linii discrete, aşezate aproape una de alta. În domeniul infraroşu depărtat, cum şi în domeniul microundelor, se situează *spectrele de rotaţie*, formate din linii discrete.

În conformitate cu cele spuse mai sus, energia unei molecule poate fi reprezentată ca o sumă dintre energia mişcării electronice, de vibraţie şi de rotaţie : E_{el}, E_{vibr} şi E_{rot}. Avem

$$E = E_{el} + E_{vibr} + E_{rot}. \tag{17.1}$$

Trebuie atras atenţia de la început că o asemenea separare a energiilor moleculare este aproximativă. În cazul unei tratări mai riguroase este necesar să ţinem seama de interacţiunea dintre diversele tipuri de mişcare şi să adăugăm la energia (17.1) termeni suplimentari, corespunzători energiilor *de interacţiune* ale diverselor tipuri de mişcare :

$$E = E_{el} + E_{vibr} + E_{rot} + W_{el \cdot vibr} + W_{el \cdot rot} + W_{vibr \cdot rot}, \tag{17.2}$$

unde $W_{el\text{-}vibr}$ este energia de interacțiune dintre mișcarea electronică și cea de vibrație, $W_{el\text{-}rot}$ dintre energia electronică și cea de rotație și $W_{vibr\text{-}rot}$ dintre cea de vibrație și cea de rotație. Problema interacțiunilor diverselor tipuri de mișcare implică alegerea corectă a aproximațiilor inițiale și va fi discutată mai în amănunt mai tîrziu. Este important de subliniat că, în anumite condiții, $W_{el\text{-}vibr}$ se poate include în E_{vibr}, iar $W_{el\text{-}rot}$ și $W_{vibr\text{-}rot}$ în E_{rot} și atunci împărțirea energiei în părți, conform formulei (17.1), rămîne valabilă și în cazul cînd se ține seama de interacțiuni.

Elementul cel mai important asupra căruia trebuie atrasă atenția atunci cînd se face împărțirea energiei în părți conform (17.1) este ordinul de mărime diferit al energiilor electronică, de vibrație și de rotație. Energia electronică a moleculei, care are același ordin de mărime ca și cea a atomului, este mult mai mare decît energia de vibrație, iar energia de vibrație, la rîndul său, mult mai mare decît energia de rotație:

$$E_{el} \gg E_{vibr} \gg E_{rot}. \qquad (17.3)$$

Dacă energia se exprimă în eV, energia electronică este de ordinul cîtorva eV, energia de vibrație de ordinul zecimilor și sutimilor de eV, iar energia de rotație de ordinul miimilor și zecimilor de miimi de eV (vezi § 1.5). Deosebirea în ceea ce privește ordinul de mărime al energiilor electronică, de vibrație și de rotație este cea care duce la faptul că spectrele electronice, de vibrație și de rotație se deosebesc în ceea ce privește domeniul lungimilor de undă și cel al frecvențelor.

Energia moleculei, ca și energia atomului, se cuantifică. De observat că putem cuantifica cu o bună aproximație mai întîi energia electronică, apoi energia de vibrație (pentru o energie electronică dată) și, în sfîrșit, energia de rotație (pentru o energie electronică și de vibrație date). În formula (17.1), fiecare termen ia anumite valori. În cazul unor valori E_{el}, E_{vibr} și E_{rot} date, energia totală a moleculei are o anumită valoare, corespunzătoare unei anumite stări electronice-de vibrație-rotație, și obținem astfel ansamblul de nivele electronice mult depărtate între ele (diverse valori E_{el}), nivele de vibrație dispuse mai aproape (diverse valori E_{vibr}) și nivele de rotație dispuse și mai aproape unul de altul (diverse valori E_{rot}). Schema respectivă de nivele (pentru cazul cel mai simplu al unei molecule biatomice) este reprezentată în figura 17.1. Schema ilustrează numai caracterul general al așezării nivelelor, fără să se respecte scara reală.

Cu ocazia trecerii moleculei dintr-o stare în alta pot varia toate cele trei părți ale energiei totale: electronică, de vibrație și de rotație. Pentru tranziții însoțite de radiație, în conformitate cu condiția frecvențelor (1.2), avem

$$h\nu = E' - E'' = (E'_{el} - E''_{el}) + (E'_{vibr} - E''_{vibr}) + (E'_{rot} - E''_{rot}). \qquad (17.4)$$

Aici, așa cum se obișnuiește în spectroscopia moleculară, mărimile corespunzătoare nivelului electronic-de vibrație-rotație superior sînt notate cu prim, iar mărimile corespunzătoare celui inferior cu secund.

În conformitate cu (17.4), variația totală a energiei cu ocazia tranziției se compune din variațiile energiei electronice $\Delta E_{el} = E'_{el} - E''_{el}$, energiei de vibrație $\Delta E_{vibr} = E'_{vibr} - E''_{vibr}$ și energiei de rotație $\Delta E_{rot} = E'_{rot} - E''_{rot}$. În conformitate cu (17.3), de regulă

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vibr} \gg \Delta E_{rot}. \qquad (17.5)$$

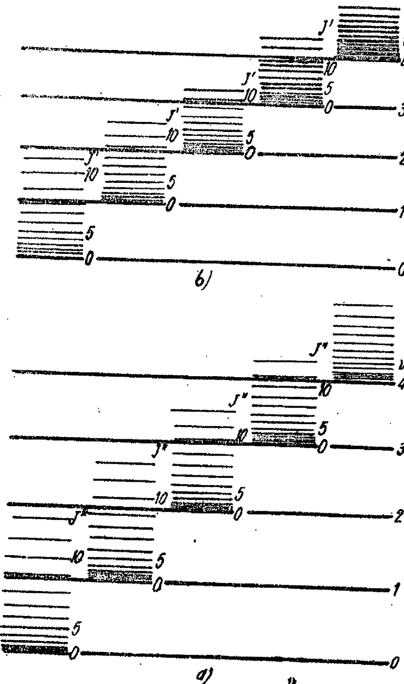


Fig. 17.1. — Schema nivelelor unei molecule biatomice; *a* și *b* — nivele electronice, v' și v'' — numerele cuantice ale nivelelor de vibrație, J' și J'' — numerele cuantice ale nivelelor de rotație.

Variația energiei electronice este însoțită, de regulă, de o variație concomitentă a energiilor de vibrație și de rotație. Se obțin spectre care mai corect ar fi trebuit să fie denumite electronice-de vibrație-rotație și care, pe scurt, sînt denumite pur și simplu spectre electronice (iar uneori spectre electronice-de vibrație). Diferitele bande din aceste spectre corespund unor ΔE_{vibr} diferite pentru un ΔE_{el} dat, iar diferitele linii din bande unor ΔE_{rot} diferite pentru ΔE_{el} și ΔE_{vibr} date. Asemenea spectre se situează

în domeniile vizibil și ultraviolet. Spectrelor electronice ale moleculelor le-a fost consacrat un mare număr de cercetări.

Dacă $\Delta E_{el} = 0$, adică starea electronică nu se schimbă, cu ocazia schimbării energiei de vibrație iau naștere spectre situate în domeniul infraroșu apropiat. Modificarea energiei de vibrație în acest caz este însoțită, de regulă, de modificarea energiei de rotație și avem

$$h\nu = E' - E'' = (E'_{vibr} - E''_{vibr}) + (E'_{rot} - E''_{rot}). \tag{17.6}$$

Spectrele ce se obțin, formate din bande izolate (ΔE_{vibr} dat) care se descompun în linii discrete (corespunzătoare unor ΔE_{rot} diferiți pentru un ΔE_{vibr} dat), ar fi trebuit să fie numite spectre de vibrație-rotație; de cele mai multe ori însă, ele sînt numite spectre de vibrație. Tranziții de tipul (17.6) pot fi observate nu numai în domeniul infraroșu apropiat al spectrului, în absorbție sau (mult mai rar) în emisie, dar și în spectre Raman. În ultimul caz, formula (17.6) determină variația energiei fotonului $h\nu_{inc} - h\nu_{împ}$ cu ocazia împrăștierii și, în mod corespunzător, modificarea $\nu_{inc} - \nu_{împ}$ a frecvenței luminii (vezi § 1.3, p. 29). Denumirea curentă „spectre de vibrație" se utilizează de obicei atît pentru spectre infraroșii de vibrație-rotație, cît și pentru spectre Raman de vibrație-rotație (spectre Raman de vibrație); spectrele de vibrație de ambele tipuri se studiază pe scară largă prin metodele spectroscopiei de infraroșu și, respectiv, prin metoda spectrelor Raman; acestor spectre, ca și celor electronice, le-au fost consacrate numeroase lucrări. Dispunerea bandelor în spectrele de vibrație este determinată de mărimea variației energiei de vibrație ΔE_{vibr}, iar poziția diverselor linii din bandă de mărimea variației energiei de rotație ΔE_{rot}.

Cu ocazia studierii spectrelor Raman se observă, de regulă, bandele de vibrație a căror structură de rotație nu este rezolvată și se vorbește de obicei despre linii Raman, înțelegînd aceste bande nerezolvate și deseori destul de înguste. Uneori se vorbește despre linii de vibrație cu referire la bandele de vibrație din spectrele infraroșii.

Dacă $\Delta E_{el} = 0$ și $\Delta E_{vibr} = 0$ și se schimbă numai energia de rotație, apar spectre de rotație pură, situate în domeniile infraroșu depărtat și în regiunea microundelor. În cazul dat

$$h\nu = E' - E'' = E'_{rot} - E''_{rot}. \tag{17.7}$$

Aceste spectre sînt formate din linii discrete, corespunzătoare diverselor valori posibile ale lui ΔE_{rot}. Se pot observa și spectre de rotație pură în efect Raman (spectre Raman de rotație); de cele mai multe ori însă se studiază spectre de rotație în absorbție, în infraroșul depărtat și, mai ales, în domeniul microundelor.

În felul acesta, pe baza împărțirii energiei moleculei în energie electronică, de vibrație și de rotație (formulele (17.1) și (17.4)), cu luarea în considerare a ordinului lor de mărime (formulele (17.3) și (17.5)), se poate explica, în principiu, caracterul spectrelor moleculare în diverse game de lungimi de undă și frecvențe, descris la începutul paragrafului (p. 555).

Dat fiind că numărul diverselor tranziții de vibrație care însoțesc o tranziție electronică (diverși ΔE_{vibr} pentru un ΔE_{el} dat) și numărul diverselor tranziții de rotație care însoțesc o tranziție de vibrație (diverși ΔE_{rot} pentru un ΔE_{vibr} dat) pot fi foarte mari, se obține o structură destul de complicată a spectrelor moleculare observate. Cea mai complicată este structura spectrelor electronice, mai ales la moleculele poliatomice. Trebuie subliniat că, pentru molecule poliatomice formate dintr-un număr mai mare de atomi, numărul nivelelor și tranzițiilor posibile dintre ele devine atît de mare, încît se modifică însuși caracterul spectrelor electronice: în locul unor spectre formate din bande izolate relativ înguste, se obțin spectre formate din bande foarte largi, în care nu se reușește să se pună în evidență nu numai structura de rotație, dar nici structura de vibrație, spectrele devenind continue (vezi cap. 27, p. 983).

Împărțirea de mai sus a spectrelor moleculare în electronice, de vibrație și de rotație este în acord cu împărțirea energiei moleculei în energie electronică, de vibrație și de rotație, prin urmare este în conformitate cu clasificarea nivelelor de energie (vezi § 1.5, p. 38 și urm.). Din punct de vedere experimental este foarte importantă împărțirea spectrelor moleculare în spectre de absorbție și de emisie, pe de o parte, și în spectre Raman, pe de altă parte. Așa cum s-a indicat mai înainte, tranzițiile de vibrație-rotație și cele de rotație pot fi observate atît în absorbție și în emisie, cît și în efect Raman *. Spectrele de absorbție de vibrație și de rotație, cel mai frecvent studiate, se situează în domeniul infraroșu și de microunde, iar spectrele Raman de vibrație și de rotație se cercetează, de regulă, în domeniul vizibil al spectrului.

Aproape totdeauna spectrele Raman se obțin prin iradierea substanței de cercetat cu cele mai intense linii din spectrul mercurului, de cele mai multe ori utilizîndu-se linia 4 358 Å și uneori liniile 4 047 și 5461 Å (vezi (10.24)). Diferențele $\nu_{inc} - \nu_{împ}$ observate exprimental dau direct frecvențele tranzițiilor de vibrație sau de rotație. Pentru determinarea acestor frecvențe, practic se utilizează numai liniile Stokes (vez § 1.3, p.28), pentru care $\nu_{împ} < \nu_{inc}$ și care corespund tranzițiilor moleculare de pe nivele mai joase (de cele mai multe ori de pe nivelul fundamental) pe nivele mai înalte.

Menționăm că pentru spectrele Raman de vibrație și de rotație regulile de selecție sînt altele decît cele corespunzătoare spectrelor de absorbție și de emisie (vezi mai jos § 17.7, p. 594).

§ 17.2. ORDINUL DE MĂRIME AL ENERGIILOR ELECTRONICĂ, DE VIBRAȚIE ȘI DE ROTAȚIE

Relația fundamentală (17.3), privind ordinul de mărime al energiilor electronică, de vibrație și de rotație, este legată de proprietățile generale ale tipurilor respective de mișcare, și în primul rînd de deosebirea dintre masele nucleelor și masa electronului.

Să analizăm mai în amănunt ordinele de mărime relative ale energiei pentru diversele forme de mișcare. Acest lucru se poate face pe baza repre-

* Metoda spectrelor Raman este cu totul inaplicabilă din punct de vedere practic pentru studiul spectrelor electronice ale moleculelor și atomilor.

zentărilor clasice şi semiclasice; evaluările ce se obţin rămîn valabile şi atunci cînd se trece la teoria cuantică.

Să comparăm mai întîi energia de vibraţie cu cea electronică.

Din punct de vedere clasic, spectrele electronice corespund vibraţiilor proprii ale electronului elastic legat, frecvenţele respective fiind date de relaţia

$$\nu_{el} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_{el}}{m_e}}, \tag{17.8}$$

unde k_{el} este o constantă de forţă (constanta legăturii elastice), iar m_e masa electronului.

Spectrele de vibraţie corespund mişcării de vibraţie a nucleelor unul faţă de celălalt, cu o frecvenţă determinată — ca ordin de mărime — de o formulă analogă

$$\nu_{vibr} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_{vibr}}{M}}, \tag{17.9}$$

unde M este o mărime de ordinul masei nucleelor, iar k_{vibr} nişte constante de forţă care caracterizează mişcarea de vibraţie. În particular, pentru o moleculă biatomică, formula (17.9) dă frecvenţa cu care se modifică distanţa ρ dintre nucleele atomilor constituenţi; în acest caz, $M = \dfrac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ (unde M_1 şi M_2 sînt masele nucleelor) şi reprezintă masa redusă a moleculei, iar k_{vibr} o constantă de forţă care caracterizează forţa cvasielastică care ia naştere cu ocazia variaţiei lui ρ dacă vibraţia se consideră ca fiind pur armonică.

Dat fiind că mişcarea electronilor din moleculă şi mişcarea de vibraţie a nucleelor se desfăşoară sub acţiunea unor forţe electrostatice (coulombiene), ordinul de mărime al constantelor k_{el} şi k_{vibr} este acelaşi:

$$k_{el} \approx k_{vibr}. \tag{17.10}$$

De aici rezultă că ordinul de mărime al raportului dintre ν_{vibr} şi ν_{el} şi, prin urmare, al raportului dintre energia $E_{el} = h\nu_{el}$ şi energia $E_{vibr} = h\nu_{vibr}$ este

$$\frac{\nu_{vibr}}{\nu_{el}} = \frac{E_{vibr}}{E_{el}} = \sqrt{\frac{m_e}{M}}, \tag{17.11}$$

adică egal cu rădăcina pătrată din raportul dintre masa electronului şi masa nucleului.

Pentru molecula cea mai simplă, cea de hidrogen, se poate admite că E_{el} este egal cu 10 eV (energia corespunzătoare primului termen din seria Lyman, condiţionat de trecerea atomului de hidrogen din starea $n = 1$ în starea $n = 2$; acelaşi ordin de mărime are şi energia de excitare electronică a moleculei de hidrogen). Diferenţa de energie dintre nivele de vibraţie vecine (mărime cuantei corespunzătoare, vezi fig. 17.1) pentru

molecula de hidrogen este de aproximativ 0,5 eV (circa 4 000 cm^{-1}). În felul acesta, raportul

$$\frac{E_{vibr}}{E_{el}} \approx \frac{1}{20}. \tag{17.12}$$

Masa redusă a moleculei de hidrogen $M = \dfrac{M_H}{2} = \dfrac{1\,836\, m_e}{2} = 918\, m_e$, prin urmare

$$\frac{m_e}{M} = \frac{1}{918}, \quad \sqrt{\frac{m_e}{M}} \approx \frac{1}{30}, \tag{17.13}$$

valoare care coincide ca ordin de mărime cu (17.12).

Vedem astfel că într-adevăr raportul dintre mărimea energiei de vibraţie şi cea a energiei electronice este aproximativ egal cu rădăcina pătrată din raportul dintre masa electronului şi cea a nucleului.

Să comparăm acum energia de rotaţie cu cea electronică.

Energia electronică, ca ordin de mărime, este egală cu energia cinetică de rotaţie a electronului în jurul nucleului:

$$E_{el} \approx T = \frac{\mathbf{M}_p^{(orb)^2}}{2m_e a^2}, \tag{17.14}$$

unde $\mathbf{M}_p^{(orb)}$ este momentul cinetic al electronului, iar a distanţa acestuia faţă de nucleu.

În cazul orbitelor circulare ale lui Bohr, formula (17.14) este riguroasă: $|E| = T = \dfrac{\mathbf{M}_p^{(orb)^2}}{2m_e a^2}$, unde a este raza orbitei circulare (vezi § 6.3, p. 201). În teoria cuantică, operatorul energiei cinetice de rotaţie este $\hat{T} = \dfrac{\hat{\mathbf{M}}_p^{(orb)^2}}{2m_e r^2}$, unde $\hat{\mathbf{M}}_p^{(orb)^2} = \hbar^2 \hat{\mathbf{l}}^2$ este operatorul pătratului momentului cinetic orbital, iar r distanţa dintre electron şi nucleu. Mediind această expresie în raport cu starea electronică, obţinem pentru $\overline{\hat{T}}_{rot}$ o formulă analogă cu (17.14), în care $\mathbf{M}_p^{(orb)^2} = \hbar^2 l(l+1)$ este valoarea proprie a operatorului $\hat{\mathbf{M}}_p^{(orb)^2}$, iar $\dfrac{1}{a^2}$ reprezintă valoarea medie a lui $\dfrac{1}{r^2}$. Introducînd în (17.14) valoarea lui $M_p^{(orb)^2}$ pentru $l = 1$, egală cu $2\hbar^2$, şi luînd $a = 10^{-8}$ cm, obţinem $T = \dfrac{2\hbar^2}{2m_e a^2} = \dfrac{(1{,}05 \cdot 10^{-27})^2}{0{,}9 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-16}} \approx 10^{11}$ erg ≈ 6 eV, adică un ordin de mărime corect pentru mărimea energiei electronice.

Energia de rotaţie a moleculei, ca ordin de mărime, se determină cu ajutorul unei formule analoge cu (17.14):

$$E_{rot} \approx \frac{\mathbf{M}_p^{(rot)^2}}{2I} = \frac{\mathbf{M}_p^{(rot)^2}}{2M\rho^2}, \tag{17.15}$$

36 — c. 168

unde $\mathbf{M}_p^{(\mathrm{rot})}$ este momentul cinetic de rotaţie al moleculei, iar I momentul de inerţie, adică o mărime de ordinul $M\rho^2$, unde ρ reprezintă dimensiunile moleculei; ca şi înainte, M este o mărime de ordinul masei nucleelor *.

Valoarea pătratului momentului cinetic, în conformitate cu legea generală (2.5) de cuantificare a acestuia, are acelaşi ordin de mărime $(\hbar J)^2$ pentru toate momentele cinetice; în cazul unor numere cuantice J mici, ordinul de mărime este egal pur şi simplu cu $\hbar^2$.

Dacă se ia

$$\mathbf{M}_p^{(\mathrm{orb})^2} \approx \mathbf{M}_p^{(\mathrm{rot})^2} \tag{17.16}$$

şi se ţine seama de faptul că dimensiunile orbitelor electronice sînt egale ca ordin de mărime cu dimensiunile moleculei, adică

$$a \approx \rho, \tag{17.17}$$

în conformitate cu (17.14) şi (17.15), obţinem raportul

$$\frac{E_{\mathrm{rot}}}{E_{\mathrm{el}}} \approx \frac{m_e}{M}. \tag{17.18}$$

În felul acesta, raportul dintre energia de rotaţie şi cea electronică este egal, ca ordin de mărime, cu raportul dintre masa electronului şi masa nucleului.

Pentru molecula de hidrogen, distanţa dintre primul nivel de rotaţie ($J = 0$) şi cel de-al doilea nivel ($J = 1$) este de aproximativ 120 cm^{-1}, adică de 0,015 eV. Avem

$$\frac{E_{\mathrm{rot}}}{E_{\mathrm{el}}} \approx \frac{0{,}015}{10} \approx \frac{1}{700}, \tag{17.19}$$

în acord cu relaţia maselor (17.13).

Comparînd (17.11) cu (17.18) şi alegînd ordinul de mărime al energiei electronice drept unitate, obţinem

$$\left.\begin{matrix} E_{\mathrm{el}} & E_{\mathrm{vibr}} & E_{\mathrm{rot}} \\ 1 & \gamma = \sqrt{\dfrac{m_e}{M}} & \gamma = \dfrac{m_e}{M} \end{matrix}\right\}, \tag{17.20}$$

ceea ce reprezintă o concretizare a relaţiei (17.3). γ este un parametru mic şi în mod corespunzător E_{vibr} este o mărime mică de ordinul unu, iar E_{rot} o mărime mică de ordinul doi, în comparaţie cu E_{el}.

Rezultatul (17.20) poate fi obţinut şi pe calea unei tratări consecvente pe baza mecanicii cuantice.

---

* Formula (17.15) reprezintă expresia clasică pentru energia de rotaţie a unei molecule biatomice cu un moment de inerţie $I = M\rho^2$, unde M este masa redusă a moleculei, iar ρ distanţa dintre nuclee. În cazul moleculelor poliatomice, această formulă este corectă doar ca ordin de mărime.

În mecanica cuantică, evaluarea ordinelor de mărime pentru energiile electronică, de vibraţie şi de rotaţie a fost efectuată pentru prima oară de către Born şi Oppenheimer în 1927 [280]. Ei au dezvoltat operatorul energiei după parametrul $\beta = \sqrt[4]{\dfrac{m_e}{M}}$,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \beta\hat{H}_1 + \beta^2\hat{H}_2 + \beta^3\hat{H}_3 + \beta^4\hat{H}_4 + \ldots, \tag{17.21}$$

şi au găsit că energia moleculei este de forma

$$E = E_0 + \beta^2 E_2 + \beta^4 E_4 + \ldots \tag{17.22}$$

În această dezvoltare, termenii care conţin puteri impare ale parametrului β se anulează. Termenul de ordinul zero dă energia electronică, termenul de ordinul doi energia de vibraţie, iar termenul de ordinul patru energia de rotaţie. Termenii de ordine superioare corespund interacţiunilor dintre mişcări de diverse tipuri.

Ordinul de mărime al termenilor din (17.22) (dacă ordinul primului se ia drept unitate) este

$$1,\ \beta^2 = \sqrt{\frac{m_e}{M}},\quad \beta^4 = \frac{m_e}{M}, \tag{17.23}$$

ceea ce corespunde cu (17.20) pentru $\gamma = \beta^2 = \sqrt{\dfrac{m_e}{M}}$.

Din (17.20) rezultă nu numai valoarea mică a energiei de vibraţie în comparaţie cu energia electronică şi a energiei de rotaţie în comparaţie cu cea de vibraţie, ci şi micşorarea energiilor de vibraţie şi de rotaţie o dată cu creşterea masei atomilor din moleculă. Ordinul de mărime al energiei electronice nu se modifică substanţial atunci cînd se trece la atomi mai grei (pentru pături electronice exterioare), în schimb frecvenţele oscilaţiilor şi, prin urmare, energia de oscilaţie se micşorează o dată cu creşterea masei atomilor aflaţi în vibraţie. În acelaşi timp se micşorează şi energia de rotaţie. Creşterea dimensiunilor moleculare ρ în comparaţie cu dimensiunile a ale orbitelor electronice atunci cînd se trece la molecule şi mai complicate micşorează şi mai mult energia de rotaţie (vezi (17.15)).

Trebuie avut în vedere faptul că aici este vorba de micşorarea mărimii minime a energiilor de vibraţie şi de rotaţie, determinată de distanţele dintre nivelul de energie fundamental şi nivelele excitate cele mai profunde, respectiv de vibraţie sau de rotaţie. Energia medie de vibraţie sau de rotaţie a moleculei care revine unui grad de libertate la temperaturi destul de înalte ($\Delta E \ll kT$, vezi (5.20)) nu depinde de masa atomilor, iar la temperaturi joase ($\Delta E \gg kT$) este chiar mai mică pentru molecule ce conţin atomi mai uşori (datorită faptului că pentru un kT dat ΔE este mai mare şi, în cazul $\Delta E \gg kT$, populaţia nivelelor excitate, proporţională cu $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$, descreşte rapid o dată cu creşterea lui ΔE).

§ 17.3. DEPENDENŢA ENERGIEI ELECTRONICE A MOLECULEI DE DISTANŢELE DINTRE NUCLEE

Consecinţa cea mai importantă a valorii mici a masei electronilor în comparaţie cu masa nucleelor constă în aceea că electronii se mişcă în moleculă mult mai repede decît nucleele. Tocmai aceasta determină valoarea mică a energiilor de vibraţie şi de rotaţie în comparaţie cu cea electronică.

Din cauza mişcării lente a nucleelor în comparaţie cu mişcarea electronilor, o aproximaţie rezonabilă din punct de vedere fizic este tratarea mişcării electronilor din moleculă pentru o aşezare dată a nucleelor, considerate fixe. În felul acesta are sens să se vorbească despre energia moleculei în fiecare moment pentru o aşezare anumită a nucleelor în acel moment — despre energia electronică *pentru configuraţia momentană a nucleelor* — şi să se trateze variaţia energiei electronice în funcţie de variaţia distanţelor dintre nuclee. Ajungem astfel la o concepţie asupra energiei electronice a moleculei ca o funcţie de coordonatele relative ale nucleelor.

În cazul unei asemenea tratări, în energia electronică a moleculei se include energia cinetică a electronilor aflaţi în mişcare rapidă, energia de interacţiune a electronilor cu nucleele fixe şi între ei, cum şi energia de interacţiune a nucleelor între ele. În energia electronică a moleculei nu intervine — şi acest lucru e esenţial — energia cinetică a nucleelor. Însăşi denumirea de „electronică" indică faptul că se ţine seama numai de mişcarea electronilor, nu şi de mişcarea nucleelor.

Energia electronică a moleculei, în funcţie de coordonatele nucleelor $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_k$ (unde k este numărul coordonatelor independente, vezi mai jos § 17.4), poate fi scrisă sub forma

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_k). \tag{17.24}$$

Aici utilizăm notaţia ε_{el} în loc de E_{el}, cum am făcut-o în formulele din §§ 17.1 şi 17.2, deoarece în aceste formule intervin valorile energiei electronice perfect determinate şi care nu depind de distanţele momentane dintre nuclee; aceste mărimi nu trebuie confundate cu valorile energiei electronice considerate ca o funcţie de distanţa dintre nuclee. Ceva mai departe se va arăta că E_{el} reprezintă valoarea minimă a lui $\varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_k)$ ce se obţine pentru o configuraţie nucleară bine determinată, pentru configuraţia de echilibru (vezi (17.49)).

Să lămurim acum caracterul general al dependenţei energiei electronice (17.24) de coordonatele nucleelor. În primul rînd, energia electronică, în cazul unor nuclee fixe, nu depinde de poziţia în spaţiu a configuraţiei nucleare date, privite ca un întreg, de rotaţia ei sau de o deplasare într-o anumită direcţie *. ε_{el} este o funcţie numai de coordonatele relative ale nucleelor. În felul acesta, prin ρ din (17.28) trebuie înţeles nişte coordonate relative independente ale nucleelor. În cazul cel mai simplu, al unei molecule biatomice, există numai o singură coordonată relativă de acest gen — distanţa ρ dintre cele două nuclee — şi

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el}(\rho). \tag{17.25}$$

Să analizăm mai în amănunt acest caz, deoarece el manifestă cel mai pregnant proprietăţile caracteristice ale energiei electronice a moleculei ca o funcţie de coordonatele relative ale nucleelor.

Cînd ρ tinde către infinit, obţinem doi atomi (considerînd că molecula se desparte în atomi neutri şi nu în ioni), suma energiilor lor electronice fiind $\varepsilon_{el}(\infty)$

$$\varepsilon_{el}^{(1)} + \varepsilon_{el}^{(2)} = \varepsilon_{el}(\infty). \tag{17.26}$$

* Adică de rotaţia şi de mişcarea de translaţie moleculei.

Dacă ρ tinde către zero, ε_{el} tinde către infinit din cauza repulsiei dintre nuclee (energia de repulsie a nucleelor este $\frac{Z_1 Z_2 e^2}{\rho}$, unde $Z_1 e$ şi $Z_2 e$ sînt sarcinile nucleelor).

Molecula stabilă există numai atunci cînd există o valoare ρ, $0 < \rho < \infty$, pentru care $\varepsilon_{el}(\rho)$ prezintă un minim (fig. 17.2, curba *I*). Dacă

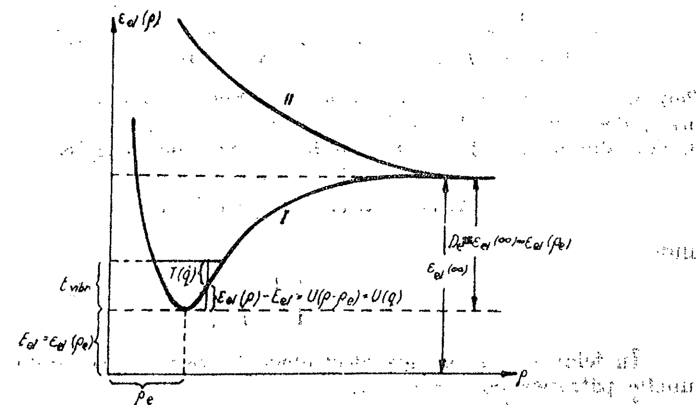


Fig. 17.2. — Curbele de energie potenţială.

un asemenea minim nu există (fig. 17.2, curba *II*), aceasta înseamnă că la apropierea atomilor nu se formează o moleculă stabilă. Primul caz corespunde atracţiei atomilor cu ocazia apropierii lor, cel de-al doilea repulsiei. Distanţa ρ_e dintre nuclee, pentru care (în cazul *I*) energia electronică ε_{el} are un minim, reprezintă *distanţa de echilibru*. Diferenţa

$$D_e = \varepsilon_{el}(\infty) - \varepsilon_{el}(\rho_e) \tag{17.27}$$

reprezintă energia de disociere a moleculei, adică energia care trebuie cheltuită pentru a rupe legătura dintre atomi. Indicele e indică că mărimile ρ_e şi D_e se referă la configuraţia de echilibru a moleculei.

Determinarea energiei de disociere (17.27) pentru moleculele reale nu este perfect riguroasă, deoarece trebuie ţinut seama de aşa-zisa energie de vibraţie de zero a moleculei şi să se socotească energia de disociere nu faţă de $\varepsilon_{el}(\rho_e)$, ci faţă de nivelul de zero al energiei E_0, situat ceva mai sus decît $\varepsilon_{el}(\rho_e)$ $(E_{el}^{(0)} > \varepsilon_{el}(\rho_e))$, vezi mai jos, § 20.4, p. 706.

Faţă de mişcarea nucleelor, energia $\varepsilon_{el}(\rho)$, care depinde de distanţa dintre nuclee şi are o anumită valoare pentru fiecare valoare ρ, joacă rolul de energie potenţială. Se poate uşor vedea că mişcarea nucleelor, în cazul unor abateri mici ale distanţei ρ faţă de valoarea de echilibru ρ_e, este o mişcare de vibraţie armonică.

Într-adevăr, în apropierea minimului, funcţia $\varepsilon_{el}(\rho)$ se poate dezvolta în serie după puterile diferenţei $\rho - \rho_e$ dintre distanţa ρ dintre nuclee şi dintre valoarea ei de echilibru ρ_e:

$$\varepsilon_{el}(\rho) = \varepsilon_{el}(\rho_e) + \left(\frac{d\varepsilon_{el}}{d\rho}\right)_{\rho=\rho_e}(\rho-\rho_e) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\varepsilon_{el}}{d\rho^2}\right)_{\rho=\rho_e}(\rho-\rho_e)^2 +$$

$$+ \frac{1}{6}\left(\frac{d^3\varepsilon_{el}}{d\rho^3}\right)_{\rho=\rho_e}(\rho-\rho_e)^3 + \frac{1}{24}\left(\frac{d^4\varepsilon_{el}}{d\rho^4}\right)_{\rho=\rho_e}(\rho-\rho_e)^4 + \ldots \quad (17.28)$$

Pentru $\rho = \rho_e$, în virtutea condiţiei de echilibru (minimul funcţiei $\varepsilon_{el}(\rho)$), prima derivată se anulează. Pentru abateri $\rho - \rho_e$ mici în valoare absolută, în dezvoltarea (17.28) putem neglija toţi termenii începînd cu cel cubic:

$$\varepsilon_{el}(\rho) = \varepsilon_{el}(\rho_e) + \frac{1}{2}k(\rho-\rho_e)^2, \quad (17.29)$$

unde

$$k = \left(\frac{d^2\varepsilon_{el}(\rho)}{d\rho^2}\right)_{\rho=\rho_e}. \quad (17.30)$$

În felul acesta, energia electronică în vecinătatea minimului este o funcţie pătratică de $q = \rho - \rho_e$.

În conformitate cu (17.29) avem

$$\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e) = \frac{1}{2}kq^2. \quad (17.31)$$

Această expresie joacă rolul energiei potenţiale $U(q)$ pentru mişcarea nucleelor:

$$U(q) = \frac{1}{2}kq^2. \quad (17.32)$$

Energia cinetică de mişcare relativă a nucleelor, legată de variaţia distanţei dintre ele, este

$$T(\dot{q}) = \frac{1}{2}M\left(\frac{d\rho}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}M\left(\frac{dq}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}M\dot{q}^2, \quad (17.33)$$

unde

$$M = \frac{M_1M_2}{M_1+M_2} \quad (17.34)$$

este masa redusă a moleculei (M_1 şi M_2 sînt masele nucleelor).

Energia cinetică totală de mişcare a nucleelor este

$$T = \frac{1}{2}M_1\left(\frac{d\mathbf{R}_1}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}M_2\left(\frac{d\mathbf{R}_2}{dt}\right)^2, \quad (17.35)$$

unde $\mathbf{R}_1$ şi $\mathbf{R}_2$ sînt razele vectoare ale nucleelor. Introducînd raza vectoare a centrului de greutate

$$\mathbf{R}_C = \frac{M_1\mathbf{R}_1 + M_2\mathbf{R}_2}{M_1+M_2} \quad (17.36)$$

şi raza vectoare relativă a nucleelor (fig. 17.3)

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1, \quad (17.37)$$

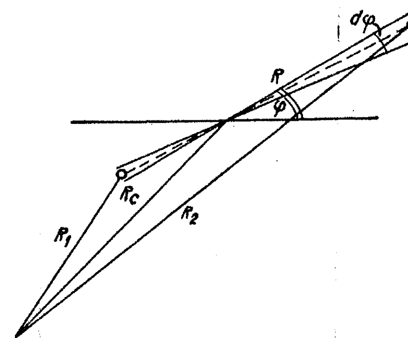


Fig. 17.3. — Razele vectoare ale nucleelor.

obţinem

$$T = \frac{1}{2}(M_1+M_2)\left(\frac{d\mathbf{R}_C}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}\left(\frac{d\mathbf{R}}{dt}\right)^2, \quad (17.38)$$

unde primul termen reprezintă energia cinetică de mişcare a centrului de greutate al nucleelor, iar cel de-al doilea energia cinetică de mişcare a nucleelor faţă de centrul lor de greutate. Scriind $v^2 = \left(\frac{d\mathbf{R}}{dt}\right)^2$ sub forma (vezi fig. 17.3; $|\mathbf{R}| = \rho$)

$$v^2 = \left(\frac{d\mathbf{R}}{dt}\right)^2 = \left(\frac{d\rho}{dt}\right)^2 + \rho^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2, \quad (17.39)$$

unde $\frac{d\rho}{dt} = \frac{dq}{dt} = \dot{q}$ este viteza de mişcare a nucleelor de-a lungul liniei ce le uneşte, iar $\frac{d\varphi}{dt} = \dot{\varphi}$ viteza unghiulară de rotaţie a axei moleculei, obţinem

$$\frac{1}{2}\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}\left(\frac{d\mathbf{R}}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}M\left(\frac{d\mathbf{R}}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}M\dot{q}^2 + \frac{1}{2}M\rho^2\dot{\varphi}^2, \quad (17.40)$$

adică suma dintre energia cinetică de vibraţie (17.33) şi energia cinetică de rotaţie $\frac{1}{2}M\rho^2\dot{\varphi}^2$.

Formulele (17.33) şi (17.32) reprezintă expresiile obişnuite pentru energia cinetică şi energia potenţială a unui oscilator armonic cu frecvenţa

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M}} \quad (17.41)$$

În mod corespunzător, coordonata de vibrație

$$q = \rho - \rho_e \tag{17.42}$$

variază după legea

$$q = q_0 \cos 2\pi (\nu t + \alpha); \tag{17.43}$$

unde q_0 este amplitudinea micilor oscilații, iar α faza inițială. Curba

$$U(q) = U(\rho - \rho_e) = \varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e) \tag{17.44}$$

de dependență a energiei electronice a unei molecule biatomice de distanța ρ dintre nuclee este frecvent denumită *curba energiei potențiale.*

Trebuie reținut însă faptul că $\varepsilon_{el}(\rho)$ poate fi privit ca o energie potențială numai în raport cu mișcarea nucleelor. Așa cum am mai menționat, $\varepsilon_{el}(\rho)$ reprezintă în realitate energia electronică totală a moleculei în cazul unor nuclee fixe. Ea include atît energia cinetică, cît și energia potențială a electronilor, precum și energia potențială a interacțiunii reciproce dintre nuclee.

Tratînd $\varepsilon_{el}(\rho)$ drept energie potențială, obținem, pentru forța de interacțiune dintre atomii care constituie molecula, expresia

$$f(\rho) = -\frac{d\varepsilon_{el}(\rho)}{d\rho} = -\frac{dU(q)}{dq}. \tag{17.45}$$

Curbei I din figura 17.2, pentru $\rho > \rho_e$, îi corespunde o forță de atracție ($f(\rho) < 0$), iar pentru $\rho < \rho_e$ o forță de repulsie ($f(\rho) > 0$). În cazul în care atomii se găsesc la distanțe mari unul față de celălalt, ei se atrag și, pe măsură ce se apropie, pot forma molecula. Curba respectivă se obișnuiește să fie denumită *curbă de atracție.* În conformitate cu (17.32) și (17.45), în apropierea minimului curbei $U(q)$ avem

$$f(\rho) = f(\rho_e + q) = -kq, \tag{17.46}$$

adică forța este proporțională cu deviația $q = \rho - \rho_e$ față de poziția de echilibru și este orientată înspre poziția de echilibru, cu alte cuvinte este cvasielastică.

Curbei II, pentru orice valori ale lui ρ, îi corespunde o forță de repulsie $\left(\frac{d\varepsilon_{el}(\rho)}{d\rho} < 0, f(\rho) > 0\right)$. Atomii se resping cu atît mai intens, cu cît se apropie mai mult și molecula nu poate lua naștere. Curba respectivă se obișnuiește să fie denumită și *curbă de repulsie.*

Mai tîrziu vom reveni asupra problemei curbelor de atracție și a celor de repulsie, atunci cînd vom analiza stările electronice ale moleculelor biatomice (vezi cap. 24, p. 865).

Pe baza celor expuse, în cazul moleculei biatomice se poate lămuri cu ușurință sensul fizic al scoaterii în evidență a energiei electronice și de

vibrație din expresia (17.1). Pentru distanța de echilibru ρ_e dintre nuclee, $q = 0$ și vibrațiile nu au loc; energia moleculei este determinată de energia electronică

$$E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_e) \tag{17.47}$$

și se obține un nivel electronic de energie. La această energie se adaugă energia de vibrație E_{vibr}, corespunzătoare unui nivel de vibrație anumit situat mai sus decît E_{el} (vezi fig. 17.2) și care se obține cu ocazia cuantificării energiei totale de vibrație, egală cu suma dintre energia cinetică de mișcare a nucleelor (17.33) (de-a lungul axei moleculei) și energia „potențială" $\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e) = U(\rho - \rho_e) = U(q)$.

În cazul unei distanțe ρ date dintre nuclee, energia totală de vibrație E_{vibr} se compune în felul acesta din energia potențială $U(q) = \varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e) = \varepsilon_{el}(\rho) - E_{el}$ și energia cinetică $T(\dot{q}) = E_{vibr} - U(q)$.

Se înțelege că o asemenea împărțire este posibilă numai în cadrul unei tratări clasice. În cazul unei tratări pe baza mecanicii cuantice care conduce la cuantificarea energiei de vibrație (vezi cap. 20, p. 693), operatorul ei este format din operatorul energiei cinetice și operatorul energiei potențiale, însă o valoare determinată (egală cu E_{vibr}) are numai energia totală de vibrație, nu și energia cinetică sau cea potențială, luate separat.

În cazul moleculelor poliatomice, energia electronică depinde de cîteva sau de multe coordonate relative. În acest caz general, formarea unei molecule stabile este posibilă numai în ipoteza că, pentru anumite valori finite ale tuturor celor k coordonate relative independente ale nucleelor, energia electronică $\varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_k)$, are un minim, adică numai dacă există o anumită configurație de echilibru a nucleelor,

$$\rho_1 = \rho_{1e}, \ \rho_2 = \rho_{2e}, \ldots, \ \rho_k = \rho_{ke}. \tag{17.48}$$

Valoarea

$$\varepsilon_{el}(\rho_{1e}, \rho_{2e}, \ldots, \rho_{ke}) = E_{el}, \tag{17.49}$$

ca și valoarea $\varepsilon_{el}(\rho_e)$ în cazul moleculei biatomice, determină poziția nivelului electronic de energie. Funcția $\varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_k) - E_{el}$ joacă rolul energiei potențiale pentru mișcarea de vibrație a nucleelor, iar energia de vibrație a moleculei este suma dintre această energie „potențială" și energia cinetică a mișcării relative a nucleelor. În vecinătatea pozițiilor de echilibru ale nucleelor (17.48) au loc mici oscilații, mai complicate decît în cadrul moleculei biatomice *.

Din punct de vedere geometric, funcția $\varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_k)$ reprezintă o suprafață k dimensională în spațiul cu $k + 1$ dimensiuni, care, în cazul existenței unei molecule stabile, prezintă un minim (17.48). Ulterior vom folosi tabloul intuitiv al unor asemenea suprafețe potențiale.

Menționăm că metoda discutată de rezolvare a problemei privind mișcarea din molecule, conform căreia se tratează mișcarea electronilor considerînd nucleele fixe și nu se ține seama de influența inversă a mișcării nucleelor asupra mișcării electronilor, poate fi denumită *cvasistatică.* Deseori, în cazul unei asemenea tratări, se vorbește despre o variație *adiabatică* a distanțelor dintre nuclee, variație lentă în comparație cu mișcarea electronilor.

* Acestea sînt micile oscilații ale unui sistem cu k grade de libertate și nu cu unul. Oscilațiile moleculelor poliatomice vor fi tratate în amănunt în capitolul 21.

Evident că tratarea cvasistatică (adiabatică) este o tratare aproximativă. În realitate, mişcarea nucleelor se resimte într-o oarecare măsură şi asupra mişcării electronilor. Această influenţă poate fi luată în considerare ca o interacţiune dintre mişcarea electronică şi cea de vibraţie, introducînd termeni corespunzători în expresia energiei totale a moleculei. Totuşi, interacţiunea neadiabatică a mişcării electronice cu cea de vibraţie nu este mare şi se resimte foarte puţin asupra mişcării electronice, fapt care face ca tratearea cvasistatică să fie legitimă.

§ 17.4. GRADELE DE LIBERTATE DE VIBRAŢIE ŞI ROTAŢIE ŞI SEPARAREA VIBRAŢIILOR DE ROTAŢIE

Aşa cum am văzut în paragraful anterior, în cazul moleculei, energia electronică ε_{el} el este o funcţie de poziţiile relative ale nucleelor. Pentru o moleculă N-atomică, adică o moleculă care conţine N nuclee, numărul total de coordonate independente care caracterizează poziţia nucleelor este $3N$. Precizînd cele trei coordonate ale centrului de greutate al moleculei, a căror variaţie caracterizează mişcarea de translaţie a moleculei ca un întreg, rămîn $3N-3$ coordonate interioare, care caracterizează atît variaţiile aşezării relative a nucleelor ce se produc cu ocazia oscilaţiilor moleculei, cît şi rotaţia moleculei ca un tot, adică rotaţia ei.

Din numărul total $3N-3$ de variabile independente care caracterizează mişcările de vibraţie şi de rotaţie în cazul general al unei *molecule poliatomice neliniare*, adică al moleculei ale căror nuclee la echilibru nu se găsesc pe aceeaşi dreaptă, rotaţia este determinată de trei variabile independente şi, prin urmare, mişcarea de vibraţie se caracterizează prin $3N-6$ variabile independente. *O moleculă poliatomică neliniară are $3N-6$ grade de libertate de vibraţie şi 3 de rotaţie.*

În cazul moleculei biatomice şi în cel al unei molecule poliatomice liniare, ale cărei nuclee pentru configuraţia de echilibru sînt situate toate pe aceeaşi dreaptă, rotaţia este determinată de două variabile independente şi, prin urmare, mişcarea de vibraţie se caracterizează prin $3N-5$ variabile independente. *O moleculă liniară are $3N-5$ grade de libertate de vibraţie şi două de rotaţie.* În particular, pentru o moleculă biatomică ($N=2$), care reprezintă cazul cel mai simplu de moleculă liniară, există un grad de libertate de vibraţie, iar în cazul unei molecule triatomice (drept exemplu se poate lua molecula CO_2; vezi mai jos, fig. 17.6, p. 583) 4 grade de libertate de vibraţie.

Numărul gradelor de libertate care revin mişcării de rotaţie se determină imediat dacă tratăm molecula drept un corp rigid. Pentru o moleculă neliniară, orientarea în spaţiu este determinată de trei variabile unghiulare independente. Drept asemenea variabile se aleg, de obicei, unghiurile lui Euler ψ, ϑ şi φ, pe care le formează *un sistem mobil* de axe de coordonate x, y, z, solidar legat cu molecula, cu *un sistem fix de coordonate* ξ, η, ζ, fixat în spaţiu, aşa cum se arată în figura 17.4 *a*. Drept exemplu de moleculă neliniară este prezentată molecula plană de etilenă C_2H_4, ale cărei nuclee formează o configuraţie simetrică de echilibru; drept axă z a fost aleasă axa moleculei (care trece prin nucleele C), axa y este situată în planul mo-

leculei, iar axa x este orientată perpendicular pe acest plan. Pentru o moleculă liniară, orientarea ei în spaţiu — orientarea dreptei de-a lungul căreia sînt situate nucleele — este determinată de două variabile independente. Drept asemenea variabile se aleg totdeauna unghiurile θ şi φ, care caracterizează orientarea acestei drepte — axa moleculei liniare — într-un sistem de coordonate sferice, aşa cum se arată în figura 17.4 *b*. Drept exemplu de

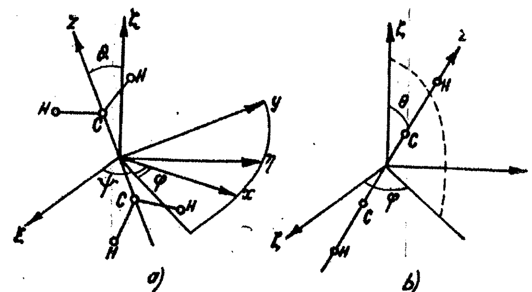


Fig. 17.4. — Sistem de coordonate mobil: *a* — pentru molecula neliniară C_2H_4; *b* — pentru molecula liniară C_2H_2.

moleculă liniară s-a luat molecula de acetilenă C_2H_2, ale cărei nuclee sînt situate pe aceeaşi dreaptă, formînd de asemenea o configuraţie de echilibru simetrică. Menţionăm că dacă se alege, ca şi în cazul moleculei de etilenă, axa moleculei drept axă mobilă z, atunci orientările axelor mobile x şi y, spre deosebire de acest caz rămîn nedeterminate.

Coordonatele unghiulare independente, ψ, θ şi φ pentru o moleculă neliniară, şi θ, φ pentru o moleculă liniară, reprezintă *coordonate de rotaţie*, ale căror variaţii caracterizează mişcarea de rotaţie a moleculei. În mod analog putem introduce pentru mişcarea de vibraţie a moleculei $3N-6$ (pentru o moleculă neliniară; în cazul C_2H_4, $N=6$, $3N-6=12$) sau $3N-5$ (pentru o moleculă liniară; în cazul C_2H_2, $N=4$, $3N-5=7$) *coordonate de vibraţie q*, care caracterizează deplasările nucleelor faţă de poziţiile de echilibru şi se anulează în cazul unei configuraţii de echilibru. În cazul particular al unei molecule biatomice există o singură coordonată de vibraţie de acest fel, bine determinată, $q=\rho-\rho_e$ (vezi paragraful precedent). Spre deosebire de acest caz extrem de simplu, în cazul moleculelor tri- şi poliatomice, avînd un număr de grade de libertate de vibraţie mai mare decît trei (pentru $N \geqslant 3$, $3N-6 \geqslant 3$, iar $3N-5 \geqslant 4$), introducerea coordonatelor de vibraţie poate fi făcută în moduri diferite, moduri care vor fi discutate în amănunt în cadrul capitolului 21. Este esenţial de reţinut că coordonatele de vibraţie determină deplasările nucleelor din poziţiile de echilibru *într-un sistem de axe de coordonate mobil solidar legat cu molecula*; variaţiile periodice ale acestor coordonate reprezintă tocmai mişcarea de vibraţie. La rîndul său, poziţia sistemului mobil este deter-

minată de coordonate unghiulare de rotație; variațiile periodice ale acestor coordonate reprezintă mișcarea de rotație. Obținem în felul acesta separarea mișcării în mișcare de rotație și mișcare de vibrație în mișcarea moleculei ca un întreg și în mișcarea relativă a nucleelor. În particular, în cazul moleculei biatomice, mișcarea moleculei ca un întreg reprezintă o rotație a axei moleculei, care se face în jurul unei axe perpendiculare pe axa moleculei (vezi cap. 19, p. 640), iar mișcarea relativă a nucleelor constă în variația distanței dintre ele, în oscilațiile nucleelor de-a lungul axei moleculei.

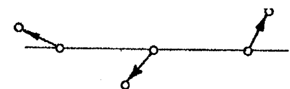


Fig. 17.5. — Deplasări arbitrare pentru o moleculă triatomică liniară.

Obținem o separare a mișcării moleculei în mișcare de rotație și de vibrație, analizînd rotația sistemului mobil de coordonate legat de configurația moleculei și raportînd oscilațiile la sistemul mobil.

Aici există însă dificultăți din cauza faptului că molecula nu este un corp rigid; configurația ei se modifică în timpul oscilațiilor. Se pune atunci problema cum anume trebuie legat sistemul mobil de coordonate de configurația moleculei mereu variabilă. Numai în cazul moleculei biatomice, în care axa mobilă poate fi dusă prin ambele nuclee, această problemă se rezolvă în mod univoc. În cazul moleculei triatomice liniare, cu ocazia deplasărilor arbitrare ale nucleelor (fig. 17.5) acestea nu se mai situează pe aceeași dreaptă și axele mobile pot fi introduse în moduri diferite.

În cazul unui corp rigid, axele mobile se aleg de obicei în așa fel, încît să coincidă cu axele principale de inerție. La prima vedere pare firesc ca și pentru o moleculă în vibrație să alegem în fiecare moment de timp drept axe mobile axele principale de inerție (în cazul general această alegere este univocă) și să tratăm rotația axelor principale momentane introduse în acest fel ca o rotație, iar variațiile periodice ale poziției nucleelor față de aceste axe drept vibrații. Se constată însă că un asemenea procedeu, folosit în primele lucrări închinate separării vibrațiilor de rotații, duce la rezultate inexacte: energia de mișcare a nucleelor se descompune în energie de vibrație, energie de rotație și energie „de interacțiune dintre vibrații și rotație", ultima nefiind mică, adică nu se obține o separare reală dintre vibrație și rotație (amănunte vezi în [281] și [282],. Cauza acestui fapt este existența la moleculele poliatomice a unui moment cinetic suplimentar (în afara momentului de rotație pură) legat de vibrații, moment cinetic de vibrație. Pentru diverse sisteme mobile ce se pot alege, momentul cinetic de vibrație este diferit. Axele mobile se pot alege în așa fel, încît momentul de vibrație în cazul unor devieri mici ale nucleelor față de pozițiile de echilibru (în cazul unor oscilații mici) să fie mic și să se anuleze în cazul în care nucleele trec prin poziția de echilibru, adică în cazul în care se anulează coordonatele de vibrație. Se constată că tocmai în acest caz se obține o separare corectă a vibrațiilor de rotație; energia de interacțiune dintre vibrații și rotație devine acum o mărime mică. Axele mobile se introduc în acest caz în mod univoc, ca și axele principale momentane de inerție, însă nu coincid cu ultimele. În felul acesta, problema separării vibrațiilor de rotație se rezolvă prin introducerea unui sistem mobil care să satisfacă condiția de anulare a momentului cinetic de vibrație pentru valori nule ale coordonatelor de vibrație. Menționăm că rezolvarea problemei se complică și mai mult atunci cînd anumite părți ale moleculei se pot roti una față de alta (cazul „rotației libere", vezi mai jos p. 602); un asemenea caz a fost tratat în amănunt de către Zaițev [283].

În cazul în care mișcarea de vibrație și cea de rotație a nucleelor sînt separate, putem să efectuăm cuantificarea fiecărei mișcări în parte și să obținem valorile posibile (pentru o stare electronică dată) ale energiilor de vibrație (E_{vibr}) și de rotație (E_{rot}). Adunînd E_{vibr} și E_{rot} cu energia electronică E_{el}, obținem în conformitate cu (17.1) energia totală E a moleculei.

Discuția făcută în paragraful precedent, cum și în cel de față, este, așa cum am văzut, aproximativă. În cazul unei tratări mai riguroase, trebuie

ținut seama de interacțiunea dintre diversele tipuri de mișcări, fapt care conduce la formula (17.2).

În capitolele următoare din lucrare se va da o expunere amănunțită a sistematicii nivelelor de energie și a spectrelor moleculelor; înainte însă se tratează (în cap. 18) problema importantă privind configurația de echilibru a moleculei și simetria acestei configurații. Expunerea sistematicii începe cu analiza rotației moleculelor și a spectrelor de rotație (cap. 19), apoi se tratează vibrațiile moleculelor și spectrele de vibrație (cap. 20—23). Ultimele capitole din lucrare (cap. 24—27) sînt consacrate stărilor electronice ale moleculelor și spectrelor electronice; se analizează de asemenea și problema legăturii chimice, strîns legată de stările electronice ale moleculelor.

Pentru fiecare tip de nivele energetice și spectre de rotație, de vibrație și electronice, se tratează atît moleculele biatomice ($N = 2$), cît și cele poliatomice ($N > 2$), iar expunerea începe cu cazul cel mai simplu, al moleculelor biatomice.

Concomitent cu rezultatele ce se obțin prin metode clasice și semiclasice, mai intuitive, vom utiliza și rezultatele ce se obțin prin metode ale mecanicii cuantice, mai riguroase, mai ales cu ocazia analizei stărilor electronice ale moleculelor. De aceea în paragraful următor al acestui capitol (§ 17.5) vom anliza premisele de bază ale teoriei moleculelor pe baza mecanicii cuantice.

În ultimele paragrafe ale acestui capitol vom analiza o serie de probleme generale, legate de caracteristicile tranzițiilor și intensităților, atît în cazul spectrelor moleculare de absorbție și emisie (§ 17.6), cît și în cazul spectrelor moleculare Raman (§ 17.7). La tratarea acestor probleme foarte importante pentru spectroscopia moleculară este deosebit de importantă aplicarea rezultatelor teoriei mecanicii cuantice a moleculelor, prezentată în § 17.5.

§ 17.5. IPOTEZELE DE BAZĂ ALE TEORIEI MOLECULELOR ÎN CADRUL MECANICII CUANTICE

În cazul tratării pe baza mecanicii cuantice, pentru a găsi energia totală a moleculei trebuie determinate valorile proprii E ale operatorului energiei moleculei $\hat{H}$, care depinde atît de coordonatele electronice, cît și de coordonatele nucleelor. Aceasta se poate face în mod aproximativ [280], [47], [51], în conformitate cu reprezentările intuitive privind separarea mișcării din moleculă în mișcare electronică, de vibrație și de rotație, așa cum s-a făcut în paragrafele precedente.

Într-un sistem de coordonate fix ξ, η, ζ, operatorul energiei moleculei, considerată ca un sistem format din n electroni fiecare cu o sarcină $-e$ și N nuclee cu sarcinile $+Z_\alpha e (\alpha = 1, 2, \ldots, N)$*, se poate scrie sub forma

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{nucl} + \hat{V}. \tag{17.50}$$

* Pentru generalitate, nu considerăm că $n = \sum_\alpha Z_\alpha$, adică includem și cazul moleculelor ionizate.

Aici

$$\hat{T}_{el} = \sum_{i=1}^{n} \hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\Delta_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial^2}{\partial\xi_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial\eta_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial\zeta_i^2}\right) \qquad (17.51)$$

este operatorul energiei cinetice a electronilor (ξ_i, η_i, ζ_i — coordonatele electronilor, m_e — masa electronului),

$$\hat{T}_{nucl} = \sum_{\alpha=1}^{N}\hat{T}_\alpha = -\hbar^2\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{1}{2M_\alpha}\Delta_\alpha = -\hbar^2\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{1}{2M_\alpha}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2}\right) \qquad (17.52)$$

este operatorul energiei cinetice a nucleelor (x_α, y_α, z_α — coordonatele nucleelor, M_α — masele nucleelor),

$$\hat{V} = -\sum_{i\alpha}\frac{z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{\substack{ij\\(i<j)}}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\substack{\alpha\beta\\(\alpha<\beta)}}\frac{z_\alpha z_\beta}{\rho_{\alpha\beta}} + \hat{W}, \qquad (17.53)$$

este operatorul interacţiunii electronilor cu nucleele.

Primul termen din operatorul (17.53) reprezintă energia de atracţie a electronilor de către nuclee şi depinde de distanţele $r_{\alpha i}$ dintre electroni şi nucleu, cel de-al doilea termen reprezintă energia de repulsie a electronilor şi depinde de distanţele r_{ij} dintre ei, iar cel de-al treilea termen reprezintă energia de repulsie dintre nuclee şi depinde de distanţele $\rho_{\alpha\beta}$ dintre nuclee. În afara acestor termeni, care ţin seama de principalele interacţiuni electrostatice ale electronilor şi nucleelor, în (17.53) intervin şi termeni mici ca valoare, incluşi în $\hat{W}$ şi care ţin seama de toate celelalte interacţiuni atît magnetice, cît şi electrostatice. Printre ele cele mai importante sînt interacţiunile magnetice, legate de spinul electronului, în primul rînd interacţiunile spin-orbită pentru diverşi elecroni, proporţionale cu $\hat{l}_i\hat{s}_i$ (vezi, de exemplu, p. 72 şi 272). În $\hat{W}$ intră de asemenea şi interacţiunile foarte slabe dintre momentele nucleelor (electrice şi magnetice) şi păturile electronice, cum şi alte interacţiuni magnetice foarte slabe, legate de momentele magnetice de rotaţie. Nu vom scrie toţi aceşti termeni în formă explicită. Este suficient să menţionăm că ei condiţionează structura fină şi hiperfină a nivelelor de energie moleculare şi pot fi luaţi în considerare prin metodele teoriei mecanicii cuantice a perturbaţiilor *.

Operatorul $\hat{H}$ depinde de $3n$ coordonate electronice şi de $3N$ coordonate nucleare. În mecanica cuantică, ca şi în mecanica clasică, putem separa net mişcarea centrului de greutate a sistemului de mişcarea lui relativă. Operatorul de energie $\hat{V}$ nu se modifică, iar operatorul energiei cinetice $\hat{T} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{nucl}$ se descompune în operatorul $\hat{T}_{centr\cdot gr}$ al energiei cinetice de mişcare a centrului de greutate şi operatorul $\hat{T}'$ al energiei cinetice de mişcare faţă de centrul de greutate şi care, ca şi înainte, reprezintă suma dintre energia cinetică a electronilor şi energia cinetică a nucleelor. Drept rezultat, operatorul total al energiei de mişcare faţă de centrul de greutate este

$$\hat{H} = \hat{T}'_{el} + \hat{T}'_{nucl} + \hat{V}, \qquad (17.54)$$

unde operatorii $\hat{T}'_{el}$ şi $\hat{T}'_{nucl}$ au vechea formă (17.51) şi (17.52), în care coordonatele ξ_i, η_i, ζ_i şi x_α, y_α şi z_α s-au înlocuit prin coordonatele relative ξ'_i, η'_i, ζ'_i şi x'_α, y'_α şi z'_α. Numărul coordonatelor independente se micşorează însă cu trei. Dat fiind că poziţia centrului de greutate este

* Interacţiunea spin-orbită, în funcţie de valoarea sa relativă, se ia în considerare fie de la început, cu ocazia considerării nivelelor electronice, fie mai tîrziu, cu ocazia considerării nivelelor de rotaţie (pentru molecule sînt aşa-zisele cazuri Hund a şi b, vezi § 25.4).

practic determinată de poziţiile nucleelor grele şi nu de electronii uşori ($M_\alpha \gg m_e$), cele $3N$ coordonate x'_α, y'_α, z'_α sînt legate prin trei relaţii suplimentare

$$\sum_{\alpha=1}^{N} M_\alpha x'_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^{N} M_\alpha y'_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^{N} M_\alpha z'_\alpha = 0, \qquad (17.55)$$

şi atunci în locul acestor coordonate se pot introduce $3N - 3$ coordonate independente, de care depinde atît $\hat{T}'_{nucl}$, cît şi $\hat{V}$. În particular, în cazul moleculei biatomice ($\alpha = 1,2$) acestea sînt coordonatele $x' = x'_2 - x'_1$, $y' = y'_2 - y'_1$, $z' = z'_2 - z'_1$ şi se poate uşor arăta că

$$\hat{T}'_{nucl} = -\hbar^2\frac{1}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2}+\frac{\partial^2}{\partial y'^2}+\frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta', \qquad (17.56)$$

unde $M = \dfrac{M_1M_2}{M_1+M_2}$ este masa redusă a moleculei (vezi p. 560).

Menţionăm că, dacă nu se neglijează masele electronilor faţă de masele nucleelor, atunci în operatorul $\hat{T}'_{el}$ masele m_e ale electronilor se înlocuiesc prin nişte mase reduse, puţin diferite, m'_e, şi apar nişte termeni mici, suplimentari; aceasta condiţionează efectul izotopic de masă al nivelelor electronice, care are acelaşi ordin de mărime ca cel din cazul atomilor (vezi § 16.5, p. 540).

Operatorul energiei cinetice a nucleelor din (17.54) ţine seama atît de energia cinetică a vibraţiilor, cît şi de energia cinetică a rotaţiei, iar suma dintre operatorii $\hat{T}'_{el}$ şi $\hat{V}$, deşi reprezintă operatorul energiei electronice, nu apare totuşi sub formă finală, deoarece mişcarea electronică este raportată la un sistem de coordonate ale cărui axe păstrează direcţii fixe în spaţiu şi nu la un sistem de coordonate solidar legat cu molecula.

Vom transforma operatorul (17.54) în aşa fel, încît să separăm vibraţia de rotaţie şi să raportăm mişcarea electronică la un sistem de coordonate solidar legat cu molecula. În acest scop vom trece de la sistemul de coordonate ξ', η', ζ', cu originea în centrul de greutate şi ale cărui axe păstrează anumite direcţii fixe în spaţiu (faţă de un sistem de coordonate fix), la un sistem de coordonate mobil x, y, z, cu originea de asemenea în centrul de greutate, însă cu axe ale căror orientări pot varia. În cazul unei tratări clasice, aceasta înseamnă că unghiurile care determină orientarea axelor de coordonate mobile variază în timp; în cazul unei tratări pe baza mecanicii cuantice, aceasta înseamnă că operatorii corespunzători mărimilor mecanice conţin diferenţieri în raport cu variabilele unghiulare *.

Cu ocazia trecerii la un sistem mobil 3 (pentru o moleculă neliniară) sau 2 (pentru o moleculă liniară), coordonate unghiulare determină poziţia sistemului mobil, iar celelalte $(3N-3)-3 = 3N-6$ sau $(3N-3)-2 = 3N-5$ coordonate determină poziţia relativă a nucleelor. Ele caracterizează mişcarea de rotaţie şi de vibraţie respectiv, iar operatorul $\hat{T}_{nucl}$ al energiei cinetice a nucleelor se descompune în operatorul $\hat{T}_{rot}$ al energiei cinetice de rotaţie, care conţine diferenţierea în raport cu coordonatele unghiulare, şi operatorul $\hat{T}_{vibr}$ al energiei

* În cazul particular al rotaţiei cu un unghi φ în jurul axei fixe, în conformitate cu mecanica clasică, sînt diferite de zero viteza unghiulară $\dfrac{d\varphi}{dt} = \dot{\varphi}$ şi impulsul generalizat p_φ corespunzător ei (egal cu proiecţia momentului cinetic pe axa de rotaţie); în mod corespunzător, în mecanica cuantică această rotaţie se caracterizează prin operatorul $\hat{p}_\varphi = \dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}$ (operatorul proiecţiei momentului cinetic pe axa preferenţială), care conţine diferenţierea în raport cu variabila unghiulară φ.

cinetice de vibrație, care conține diferențierea în raport cu coordonatele care determină poziția relativă a nucleelor.

În cazul moleculei biatomice, împărțirea operatorului $\hat{T}'_{nucl}$ în două părți este exactă. Într-adevăr, dacă coordonatele x', y', z' din (17.56) se exprimă prin coordonate sferice conform formulelor (vezi fig. 6.6, p. 207) $x' = \rho \sin\theta \cos\varphi$, $y' = \rho \sin\theta \sin\varphi$, $z' = \rho \cos\theta$, unde ρ este distanța dintre nuclee, operatorul $\hat{T}'_{nucl}$ capătă forma

$$\hat{T}'_{nucl} = \hat{T}_{vibr} + \hat{T}_{rot} = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho^2\frac{\partial}{\partial\rho}\right) - \frac{\hbar^2}{2M\rho^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right], \tag{17.57}$$

unde primul termen, $\hat{T}_{vibr}$, corespunde energiei cinetice de vibrație, iar cel de-al doilea, $\hat{T}_{rot}$, energiei cinetice de rotație. Avem două coordonate unghiulare de rotație θ și φ și o coordonată relativă ρ, distanța dintre nuclee, care variază în timpul vibrațiilor *. Operatorul

$$\hat{\mathbf{M}}_p^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{17.58}$$

reprezintă operatorul pătratului momentului cinetic al nucleelor, iar expresia $I = M\rho^2$ momentul de inerție al nucleelor față de o dreaptă care trece prin centrul de greutate al moleculei perpendicular pe axa ei (vezi p. 642). De aici rezultă că

$$\hat{T}_{rot} = \frac{1}{2M\rho^2}\hat{\mathbf{M}}_p^2 = \frac{1}{2I}\hat{\mathbf{M}}_p^2, \tag{17.59}$$

ceea ce este în acord cu expresia clasică (17.14). Este important să subliniem că momentul de inerție este o funcție de distanța dintre nuclee, ceea ce conduce la o dependență a energiei de rotație de vibrații, deoarece în timpul vibrațiilor momentul de inerție variază. Numai dacă momentul de inerție se consideră constant**, operatorul $\hat{T}_{rot}$ depinde numai de coordonatele de rotație, însă nu de coordonata relativă ρ.

În cazul unei molecule poliatomice separarea operatorului $\hat{T}'_{nucl}$ în doi operatori $\hat{T}_{vibr}$ și $\hat{T}_{rot}$ poate fi făcută numai aproximativ, neglijînd termenii care se obțin cu ocazia trecerii la un sistem mobil, termeni care corespund vibrației și rotației. Ca urmare a unei asemenea separări aproximative, așa după cum se poate arăta [281], [282], se obține operatorul

$$\hat{T}''_{nucl} = \hat{T}_{vibr} + \hat{T}_{rot}, \tag{17.60}$$

unde operatorul $\hat{T}_{vibr}$ al energiei cinetice de vibrație depinde de $3N-6$ sau $3N-5$ coordonate care determină așezarea relativă a nucleelor (în locul unei singure coordonate ρ din cazul moleculei biatomice), iar operatorul $\hat{T}_{rot}$ al energiei cinetice de rotație este o funcție pătratică

* Drept coordonată de vibrație se ia $q = \rho - \rho_e$, vezi (17.42).

** Luînd, de exemplu, $\rho = \rho_e$ și $I = M\rho_e^2$, unde ρ_e este distanța de echilibru, ceea ce în cazul unei amplitudini mici a vibrațiilor ($q \ll \rho_e$) reprezintă o bună aproximație.

a operatorilor $\hat{M}_{px}$, $\hat{M}_{py}$, $\hat{M}_{pz}$ corespunzători proiecțiilor momentului cinetic, expresii care conțin diferențieri în raport cu trei sau două coordonate unghiulare. El este de forma

$$\hat{T}_{rot} = \frac{1}{2}\sum_{\lambda\mu} B_{\lambda\mu}(\rho)\,\hat{M}_{p\lambda}\hat{M}_{p\mu}, \tag{17.61}$$

unde indicii λ și μ parcurg valorile x, y, z, iar coeficienții $B_{\lambda\mu}(\rho)$ reprezintă niște funcții de coordonate relative. Dacă axele x, y, z sînt axe principale de inerție pentru o anumită configurație a nucleelor*, (17.61) pentru această configurație capătă forma mai simplă

$$\hat{T}_{rot} = \frac{1}{2}\left(B_x\hat{M}_{px}^2 + B_y\hat{M}_{py}^2 + B_z\hat{M}_{pz}^2\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{M}_{px}^2}{I_x} + \frac{\hat{M}_{py}^2}{I_y} + \frac{\hat{M}_{pz}^2}{I_z}\right), \tag{17.62}$$

unde I_x, I_y, I_z sînt momentele principale de inerție față de axele x, y, z, adică mărimile $B_x = \frac{1}{I_x}$, $B_y = \frac{1}{I_y}$, $B_z = \frac{1}{I_z}$ reprezintă inversele momentelor de inerție. Operatorii (17.61) și (17.62) sînt perfect analogi expresiilor clasice pentru energia de rotație a unui sistem format din N particule în interacțiune.

În afară de separarea operatorului $\hat{T}'_{nucl}$ în părți, trebuie transformat operatorul $\hat{T}'_{el}$ al energiei cinetice electronice trecînd de la coordonatele $\xi'_i, \eta'_i, \zeta'_i$ dintr-un sistem fix de coordonate la coordonatele x_i, y_i, z_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ dintr-unul mobil. Operatorul $\hat{T}'_{el}$ este invariant față de transformarea ortogonală corespunzătoare a rotației (vezi (3.16)) și are, în coordonatele x_i, y_i, z_i, vechea formă (17.51):

$$\hat{T}''_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right). \tag{17.63}$$

În sfîrșit, operatorul $\hat{V}$ al energiei de interacțiune, care depinde de coordonatele relative ale electronilor și nucleelor, nu se modifică cu ocazia trecerii la un sistem mobil și-și păstrează forma (17.53).

În felul acesta, într-un sistem mobil, operatorul energiei poate fi scris sub forma

$$\hat{H}(x, \rho) = \hat{T}_{el}(x) + \hat{V}(x, \rho) + \hat{T}_{vibr}(\rho) + \hat{T}_{rot}(\rho). \tag{17.64}$$

Operatorul $\hat{T}_{el}(x)$ este o funcție de $3n$ coordonate x ale electronilor și este determinat de formula (17.63) (omitem indicii prim sau secund). Operatorul interacțiunii (în cea mai mare parte electrostatică) $\hat{V}(x, \rho)$ depinde de coordonatele x ale electronilor și de $3N-6$ sau $3N-5$ coordonate relative ρ ale nucleelor și se determină cu ajutorul formulei (17.53). Operatorul $\hat{T}_{vibr}(\rho)$ al energiei cinetice de vibrație depinde numai de $3N-6$ sau $3N-5$ coordonate ρ. În sfîrșit, operatorul $\hat{T}_{rot}(\rho)$ al energiei cinetice de rotație depinde de trei sau două coordonate unghiulare, de asemenea prin intermediul constantelor $B_{\lambda\mu}(\rho)$ (vezi

* De exemplu, axele principale de inerție ale configurației de echilibru a nucleelor. Axele x, y, z ale sistemului mobil nu pot fi însă alese în așa fel încît pentru orice configurație a nucleelor ele să fie axe principale de inerție, deoarece atunci nu se obține o separare corectă a energiei în energie de vibrație și de rotație, vezi paragraful precedat (p. 572). În cazul unei alegeri corecte a sistemului mobil care să satisfacă condiția de egalitate cu zero a momentului cinetic de vibrație, operatorul $\hat{T}_{rot}$ are pentru o configurație arbitrară a nucleelor forma generală (17.61) și nu forma particulară (17.62).

37 — c. 168

(17.61)) și de coordonatele ρ^*. Este important că $\hat{T}_{vibr}(\rho)$ conține diferențierea în raport cu coordonatele ρ (vezi (17.57)), iar în $\hat{V}(x, \rho)$ și în $\hat{T}_{rot}(\vartheta, \rho)$ aceste coordonate intervin sub formă de parametri.

Expresia (17.64) este o expresie fundamentală în cazul considerării pe baza mecanicii cuantice a mișcărilor electronică, de vibrație și de rotație din moleculă.

Putem să obținem rezolvarea aproximativă a ecuației

$$\hat{H}\psi(x, \rho, \vartheta) = E\psi(x, \rho, \vartheta) \qquad (17.65)$$

și, prin urmare, să găsim valorile posibile E ale energiei moleculei, scriind $\psi(x, \rho, \vartheta)$ sub forma

$$\psi(x, \rho, \vartheta) = \psi_{el}(x, \rho)\ \psi_{vibr}(\rho)\ \psi_{rot}(\vartheta), \qquad (17.66)$$

adică sub forma unui produs dintre funcția de undă *electronică* $\psi_{el}(x, \rho)$, funcția de undă *de vibrație* $\psi_{vibr}(\rho)$ și funcția de undă *de rotație* $\psi_{rot}(\vartheta)$. Ținînd seama de ordinele de mărime ale energiilor electronică, de vibrație și de rotație (vezi (17.3)), la început se rezolvă problema privind mișcarea electronică, apoi problema privind mișcarea de vibrație și, în sfîrșit, problema mișcării de rotație. În felul acesta, găsim în mod consecutiv $\psi_{el}(x, \rho)$, $\psi_{vibr}(\rho)$ și $\psi_{rot}(\vartheta)$. Pentru obținerea soluțiilor se consideră mai întîi operatorul

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el}(x) + \hat{V}(x, \rho), \qquad (17.67)$$

care, datorită faptului că $m_e \ll M_\alpha$, este mult mai mare decît operatorul $\hat{T}_{nucl}(\rho, \vartheta) = T_{vibr}(\rho) + \hat{T}_{rot}(\vartheta, \rho)$ (vezi (17.51) sau (17.63) combinat cu (17.52)), apoi se ia în considerare operatorul $\hat{T}_{vibr}(\rho)$ și în cele din urmă se consideră și operatorul $\hat{T}_{rot}(\vartheta, \rho)$.

Funcția electronică $\psi_{el}(x, \rho)$ se determină în mod natural ca o soluție a ecuației undelor

(I) $$\hat{H}_{el}(x, \rho)\ \psi_{el}(x, \rho) = \varepsilon_{el}(\rho)\ \psi_{el}(x, \rho), \qquad (17.68)$$

unde $\varepsilon_{el}(\rho)$ reprezintă energia electronică ca o funcție de coordonatele relative ρ ale nucleelor. Rezolvarea ecuației (17.68) cu operatorul $\hat{H}_{el}(x, \rho)$, în care coordonatele ρ intervin numai sub forma unor parametri, corespunde tratării mișcării electronice în ipoteza unor nuclee fixe (vezi § 17.3). Pentru molecule stabile, caz la care ne vom limita aici, funcția $\varepsilon_{el}(\rho)$ poate fi prezentată sub forma

$$\varepsilon_{el}(\rho) = \varepsilon_{el}(\rho_e) + [\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e)] = E_{el} + (\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e)], \qquad (17.69)$$

unde $E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_e)$ este valoarea energiei electronice pentru configurația de echilibru, iar $\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e) = U(q)$ o funcție de coordonatele de vibrație q, care, pentru configurația de echilibru, se anulează (vezi (17.28) și (17.44)).

Ecuația (17.68) reprezintă prima ecuație fundamentală a teoriei moleculelor pe baza mecanicii cuantice, ecuația pentru energia electronică a moleculei. Din rezolvarea ei se găsesc valorile de echilibru $\rho = \rho_e$ ale coordonatelor nucleare relative (pentru molecula biatomică valorile $\rho = \rho_e$ ale distanței de echilibru dintre nuclee) și valorile corespunzătoare ale energiei electronice $E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_e)$, adică nivelele electronice de energie.

Pentru găsirea ecuațiilor de undă pentru vibrații și rotații vom media operatorul energiei (17.64) $\hat{H}(x, \rho, \vartheta)$ în raport cu coordonatele x, adică în raport cu mișcarea electronică, ceea

---

* Trebuie menționat că, cu ocazia trecerii la un sistem mobil, derivatele în raport cu coordonatele unghiulare trebuie luate pentru x_i, y_i, z_i const și nu pentru $\xi_i', \eta_i', \zeta_i'$ const, ceea ce duce la adăugarea la M_{px}, M_{py}, M_{pz} din (17.61) a unor termeni care depind de momentele unghiulare electronice (vezi de exemplu [47]). Pentru simplitate, nu vom ține seama de acest fapt. O asemenea neglijare este justificată în cazul moleculelor cu un moment cinetic electronic nul.

ce din punct de vedere fizic corespunde ipotezei conform căreia mișcarea nucleelor în comparație cu mișcarea electronilor este lentă. Avem

$$\int \psi_{el}^*(x, \rho)\hat{H}\,\psi_{el}(x, \rho)\,dx = \int \psi_{el}^*(x, \rho)\,\hat{H}_{el}(x, \rho)\,\psi_{el}(x, \rho)\,dx + \\ + \int \psi_{el}^*(x, \rho)\,\hat{T}_{vibr}(\rho)\,\psi_{el}(x, \rho)\,dx + \int \psi_{el}^*(x, \rho)\,\hat{T}_{rot}(\vartheta, \rho)\,\psi_{el}(x, \rho)\,dx. \qquad (17.70)$$

În conformitate cu (17.68), prima integrală din membrul al doilea are valoarea $\varepsilon_{el}(\rho)$, iar ultima integrală, ca urmare a independenței lui $\psi_{el}(x, \rho)$ de coordonate unghiulare ϑ (diferențierea în raport cu acestea este conținută în $\hat{T}_{rot}(\vartheta, \rho)$), este egală cu $\hat{T}_{rot}(\vartheta, \rho)$. În cea de-a doua integrală, operatorul $\hat{T}_{vibr}(\rho)$ care conține diferențierea în raport cu ρ (vezi (17.57)) acționează asupra funcției electronice, care și ea depinde de coordonatele ρ; considerînd încă că această dependență este slabă, putem admite în primă aproximație că $\hat{T}_{vibr}(\rho)$ comută cu $\psi_{el}(x, \rho)$ *, și atunci

$$\int \psi_{el}^*(x, \rho)\,\hat{T}_{vibr}(\rho)\,\psi_{el}(x, \rho)\,d\rho = \int \psi_{el}^*(x, \rho)\,\psi_{el}(x, \rho)\,dx \cdot \hat{T}_{vibr}(\rho) = \hat{T}_{vibr}(\rho). \qquad (17.71)$$

În cele din urmă obținem operatorul

$$\hat{H} = \varepsilon_{el}(\rho) + \hat{T}_{vibr} + \hat{T}_{rot} = E_{el} + \{[\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e)] + \hat{T}_{vibr}(\rho)\} + \hat{T}_{rot}(\vartheta, \rho), \qquad (17.72)$$

mediat în raport cu mișcarea electronică și egal cu suma dintre valoarea $E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_e)$ a energiei electronice pentru configurația de echilibru a operatorului

$$\hat{H}_{vibr}(\rho) = [\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e)] + \hat{T}_{vibr}(\rho) \qquad (17.73)$$

al energiei de vibrație, în care diferența $\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e)$ joacă rolul de energie potențială și operatorul $\hat{T}_{rot}(\vartheta, \rho)$ al energiei de rotație.

Funcția de undă de vibrație $\psi_{vibr}(\rho)$ se determină în mod natural ca o soluție a ecuației de undă

(II) $$\hat{H}_{vibr}(\rho)\,\psi_{vibr}(\rho) = E_{vibr}\,\psi_{vibr}(\rho), \qquad (17.74)$$

care reprezintă cea de-a doua ecuație fundamentală a teoriei mecanicii cuantice a moleculelor, ecuația pentru energia de vibrație a moleculei. Din rezolvarea acesteia se găsesc nivelele de energie de vibrație.

---

* Funcția de undă electronică variază lent în funcție de coordonatele ρ și o asemenea aproximație este rezonabilă. În cazul unei tratări mai riguroase, pentru termenii de tipul $\frac{\partial^2}{\partial \rho^2}$ vom obține ca urmare a diferențierii [282 *a*]:

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2}\psi_{el} = \frac{\partial^2 \psi_{el}}{\partial \rho^2} + 2\frac{\partial \psi_{el}}{\partial \rho}\frac{\partial}{\partial \rho} + \psi_{el}\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \text{ și } \int \psi_{el}^* \frac{\partial^2}{\partial \rho^2}\psi_{el}\,dx = \\ = \frac{\overline{\partial^2 \psi_{el}}}{\partial \rho^2} + 2\frac{\overline{\partial \psi_{el}}}{\partial \rho}\cdot\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \rho^2}.$$

Acest operator diferă de operatorul $\frac{\partial^2}{\partial \rho^2}$ prin primii doi termeni, care sînt mici.

Rămîne acum să luăm în considerare mişcarea de rotaţie. Mediind operatorul energiei (17.62), care depinde de coordonatele ρ şi ϑ, în raport cu coordonatele ρ, ceea ce corespunde ipotezei conform căreia rotaţia moleculelor este lentă în comparaţie cu vibraţia, obţinem

$$\int \psi^*_{vibr}(\rho)\hat{H}\psi_{vibr}(\rho)\,d\rho = \int \psi^*_{vibr}(\rho)\,E_{el}\psi_{vibr}(\rho)d\rho + \int \psi^*_{vibr}(\rho)\hat{H}_{vibr}(\rho)\,\psi_{vibr}(\rho)d\rho + \int \psi^*_{vibr}(\rho)\hat{T}_{rot}(\vartheta,\rho)\psi_{vibr}(\rho)d\rho. \tag{17.75}$$

Prima integrală din membrul al doilea este egală cu E_{el}, cea de-a doua, în baza relaţiei (17.74) este egală cu E_{vibr}, iar cea de-a treia dă valoarea medie a operatorului energiei cinetice de rotaţie, care în cazul general are forma (17.61). Această valoare medie este

$$\hat{H}_{rot}(\vartheta) = \bar{\hat{T}}_{rot} = \frac{1}{2}\sum_{\lambda\mu} \bar{B}_{\lambda\mu}\,\hat{M}_{p\lambda}\,\hat{M}_{p\mu}, \tag{17.76}$$

unde

$$\bar{B}_{\lambda\mu} = \int \psi^*_{vibr}(\rho)\;B_{\lambda\mu}(\rho)\,\psi_{vibr}(\rho)\,d\rho. \tag{17.77}$$

Ca rezultat obţinem operatorul

$$\bar{\bar{\hat{H}}} = E_{el} + E_{vibr} + \hat{H}_{rot}(\vartheta), \tag{17.78}$$

mediat atît în raport cu mişcarea electronică, cît şi în raport cu mişcarea de vibraţie.

Funcţia de undă de rotaţie se determină în mod natural drept soluţia ecuaţiei de undă

(III) $$\hat{H}_{rot}(\vartheta)\;\psi_{vibr}(\vartheta) = E_{rot}\,\psi_{rot}(\vartheta), \tag{17.79}$$

care reprezintă a treia ecuaţie fundamentală a teoriei mecanicii cuantice a moleculelor, ecuaţia pentru energia de rotaţie. Prin rezolvarea acesteia se găsesc nivelele de rotaţie ale moleculelor.

Menţionăm că operatorul (17.76) care intervine în ecuaţia (17.79) poate fi totdeauna exprimat ca o sumă de pătrate, printr-o transformare ortogonală a coordonatelor x, y, z:

$$\hat{H}_{rot}(\vartheta) = \frac{1}{2}(B_x\hat{M}^2_{px} + B_y\hat{M}^2_{py} + B_z\hat{M}^2_{pz}) = \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{M}^2_{px}}{I_x} + \frac{\hat{M}^2_{py}}{I_y} + \frac{\hat{M}^2_{pz}}{I_z}\right), \tag{17.80}$$

în care s-au introdus momentele principale efective de inerţie $I_x = I_x^{(eff)}$, $I_y = I_y^{(eff)}$, $I_z = I_z^{(eff)}$ (vezi (17.62)). În general vorbind, ele diferă (deşi de cele mai multe ori nu prea mult) de momentele principale de inerţie ale configuraţiei normale.

În conformitate cu (17.79) medierea operatorului (17.78) în raport cu coordonatele ϑ, adică în raport cu mişcarea de rotaţie, dă

$$\int \psi^*_{rot}(\vartheta)\bar{\bar{\hat{H}}}\,\psi_{rot}(\vartheta)\,d\vartheta = \int \psi^*_{rot}(\vartheta)\,(E_{el} + E_{vibr})\,\psi_{rot}(\vartheta)\,d\vartheta + \int \psi^*_{rot}(\vartheta)\,\hat{H}_{rot}(\vartheta)\,\psi_{rot}(\vartheta)\,d\vartheta = E_{vibr} + E_{el} + E_{rot}. \tag{17.81}$$

În felul acesta, ca urmare a triplei medieri consecutive a operatorului total (17.34) în raport cu mişcarea electronică, cea de vibraţie şi cea de rotaţie, obţinem valoarea energiei totale a moleculei

$$E = \bar{\bar{\bar{\hat{H}}}} = E_{el} + E_{vibr} + E_{rot} \tag{17.82}$$

ca fiind o sumă dintre valoarea energiei electronice, a celei de vibraţie şi a celei de rotaţie. Valorile energiei $E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_e)$, E_{vibr} şi E_{rot} şi funcţiile de undă corespunzătoare $\psi_{el}(x, \rho)$, $\psi_{vibr}(\rho)$ şi $\psi_{rot}(\vartheta)$ satisfac ecuaţiile fundamentale (17.68), (17.74) şi (17.79) (I, II şi III). Valoarea energiei (17.82) şi produsul (17.66) dintre aceste funcţii de undă reprezintă soluţia aproximativă a ecuaţiei generale (17.65), corespunzătoare reprezentărilor fizice privind separarea mişcării din moleculă în mişcare electronică, de vibraţie şi de rotaţie.

§ 17.6. CARACTERISTICILE TRANZIŢIILOR ŞI INTENSITĂŢILE ÎN CAZUL SPECTRELOR DE ABSORBŢIE ŞI DE EMISIE

Tranziţiile dintre nivelele moleculelor — electronice (electronice de vibraţie-rotaţie), de vibraţie (de vibraţie-rotaţie) şi de rotaţie (de rotaţie pură) — , studiate cu ocazia observării spectrelor respective de emisie şi absorbţie electronice, de vibraţie şi rotaţie, sînt legate de variaţiile momentelor electrice sau magnetice ale moleculei. Probabilitatea acestor tranziţii se exprimă prin momentele corespunzătoare ale tranziţiilor, aşa cum s-a analizat în capitolul 4 pentru cazul radiaţiei electrice de dipol (§ 4.3) şi pentru cazul radiaţiilor magnetică de dipol şi electrică de cvadripol (§ 4.4). Tot acolo, în § 4.7 şi § 4.8, a fost discutată problema regulilor de selecţie, iar în capitolele 5 problema intensităţilor din spectre. Rezultatele obţinute în capitolele 4 şi 5 sînt generale şi valabile şi pentru molecule, însă necesită concretizări, mai ales în legătură cu separarea energiei moleculei în energie electronică, de vibraţie şi de rotaţie.

În cazul moleculelor, ca şi în cazul atomilor, cel mai important este cazul radiaţiei de dipol (electrice). În acest caz este important de ştiut dacă molecula are sau nu un moment de dipol.

Pentru atomi, momentul de dipol este nul în orice stare staţionară ca urmare a simetriei sferice a atomului luat în ansamblu: toate direcţiile care trec prin centrul atomului, prin nucleul lui sînt echivalente, iar momentul de dipol este un vector; el caracterizează o anumită direcţie preferenţială, care lipseşte în atom. Cu ocazia trecerii dintr-o stare electronică a atomului în alta, momentul de dipol al tranziţiei $\mathbf{P}_{ik}$ (vezi p. 106), care determină probabilitatea tranziţiei, poate fi diferit de zero.

Momentul de dipol al atomului, într-o anumită stare staţionară, reprezintă valoarea medie a vectorului momentului de dipol (4.33), luată în raport cu funcţiile de undă ale acestei stări:

$$\bar{\mathbf{P}} = \int \psi_i^*\,\mathbf{P}\,\psi_i\,dx = -e\int \psi_i^*(x)\left(\sum_i \mathbf{r}_i\right)\psi_i(x)\,dx. \tag{17.83}$$

Această valoare medie se anulează, deoarece $\psi_i^*(x)\;\psi_i(x)$ nu variază în cazul unei operaţii de inversiune, iar momentul de dipol îşi schimbă semnul (vezi deducerea regulilor de selecţie de la p. 133). Spre deosebire de acest caz, momentul de dipol al tranziţiei (4.40)

$$\mathbf{P}_{ik} = \int \psi_i^*(x)\,\mathbf{P}\,\psi_k(x)\,dx = -e\int \psi_i^*(x)\left(\sum_i \mathbf{r}_i\right)\psi_k(x)\,dx \tag{17.84}$$

poate fi diferit de zero dacă stările ce se combină diferă prin paritate şi, prin urmare, $\psi_i^*(x)\,\psi_k(x)$ îşi schimbă semnul cu ocazia inversiunii. Tocmai astfel au fost deduse regulile de selecţie din § 4.7.

Spre deosebire de atom, molecula poate avea un moment de dipol în stări staționare dacă simetria ei nu este prea înaltă (amănunte vezi în § 18.6, p. 629).

Pentru tranzițiile electronice din molecule, existența momentului de dipol în stările staționare nu este esențială. Ca și în cazul atomilor, probabilitatea unei tranziții electronice este determinată de momentul de dipol al tranziției $\mathbf{P}_{ik}$, care poate fi diferit de zero indiferent de faptul dacă molecula are sau nu un moment de dipol în stări staționare. Mărimea momentului de dipol al tranziției electronice depinde de mișcarea electronilor în ipoteza unor nuclee fixe, iar mișcarea de vibrație și cea de rotație a moleculei nu exercită o influență importantă asupra ei.

Altfel stau lucrurile în cazul tranzițiilor de vibrație și de rotație. În cazul acestora, existența în moleculă a unui moment de dipol $\mathbf{P}$ este esențială pentru starea electronică dată, stare care nu se modifică cu ocazia tranzițiilor în cauză (vezi (17.6) și (17.7), combinat cu (17.4)). Dacă pentru moleculă $\mathbf{P} \neq 0$, atunci atît în cazul mișcării de vibrație, cît și în cazul mișcării de rotație acest moment variază și tranzițiile în cauză se pot realiza. Conform reprezentărilor intuitive, cu ocazia vibrațiilor variază pozițiile relative ale nucleelor, configurația nucleelor din moleculă, fapt care duce la variația momentului de dipol; momentul de dipol este o funcție de coordonatele de vibrație ρ:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}(\rho). \tag{17.85}$$

Cu ocazia rotației moleculei ca un întreg componentele P_ξ, P_η, P_ζ ale momentului de dipol legat de moleculă (care își păstrează deci orientarea într-un sistem mobil) variază față de un sistem fix ξ, η, ζ; aceste componente sînt niște funcții de coordonate unghiulare de rotație ϑ:

$$P_\xi = P_\xi(\vartheta), \quad P_\eta = P_\eta(\vartheta), \quad P_\zeta = P_\zeta(\vartheta). \tag{17.86}$$

Dacă notăm componentele constante ale momentului de dipol $\mathbf{P}$ în sistemul mobil cu P_x, P_y, P_z și dacă introducem unghiurile lui Euler ψ, ϑ și φ (fig. 17.4 *a*, p. 571), atunci P_ξ, P_η, P_ζ se exprimă prin P_x, P_y și P_z, conform binecunoscutelor formule:

$$\left.\begin{aligned} P_\xi &= P_x(\cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\cos\vartheta\sin\psi) + \\ &\quad + P_y(-\sin\varphi\cos\psi - \cos\varphi\cos\vartheta\sin\psi) + P_z\sin\vartheta\sin\psi, \\ P_\eta &= P_x(\cos\varphi\sin\psi + \sin\varphi\cos\vartheta\cos\psi) + \\ &\quad + P_y(-\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\vartheta\cos\psi) - P_z\sin\vartheta\cos\psi, \\ P_\zeta &= P_x\sin\varphi\sin\vartheta + P_y\cos\varphi\sin\vartheta + P_z\cos\vartheta, \end{aligned}\right\} \tag{17.87}$$

care se obțin cu ușurință pe baza reprezentărilor intuitive și reprezintă formulele (17.86) în formă dezvoltată, scrise pentru cazul general al unei molecule neliniare. Pentru o moleculă liniară, momentul de dipol, ca urmare a simetriei moleculei, este orientat după axa moleculei și, dacă introducem unghiurile θ și φ într-un sistem de coordonate sferice (fig. 17.4 *b*), atunci

$$\left.\begin{aligned} P_\xi &= P\sin\theta\cos\varphi, \\ P_\eta &= P\sin\theta\sin\varphi, \\ P_\zeta &= P\cos\theta. \end{aligned}\right\} \tag{17.88}$$

Aceste formule se obțin atît direct din schiță, cît și din formulele (17.87) dacă se ia $P_x = P_y = 0$, $P_z = P$, $\theta = \vartheta$ și $\varphi = \psi - 90°$.

Dacă momentul de dipol al moleculei, ca urmare a simetriei, este nul, atunci, în cazul unor vibrații care nu perturbă simetria moleculei, el rămîne nul și tranzițiile corespunzătoare nu se pot realiza. Aceasta are loc în cazul vibrațiilor unei molecule biatomice, formate din doi atomi identici (de exemplu O_2, H_2): o asemenea moleculă are un centru de simetrie și momentul ei de dipol este nul (vezi mai jos, § 18.6, p. 629). Cu ocazia vibrațiilor, centrul de simetrie se păstrează (fig. 17.6 *a*), iar molecula nu poate prezenta un spectru infraroșu în absorbție sau emisie, condiționat de tranzițiile de vibrație. În cazul vibrațiilor care perturbă simetria moleculei poate apărea un moment de dipol diferit de zero și atunci tranzițiile de vibrație în absorbție sau emisie devin posibile. Drept exemplu poate servi molecula CO_2, care, ca și molecula H_2, nu are un moment de dipol din cauza existenței unui centru de simetrie. Spre deosebire de ultima, alături de vibrația care nu perturbă simetria moleculei (fig. 17.6 *b*, vibrația simetrică), pentru CO_2 sînt posibile vibrații care nu satisfac această condiție (fig. 17.6 *c*, *d*, vibrația antisimetrică și vibrația de deformație) și care dau naștere unui moment de dipol diferit de zero. De aceea molecula CO_2 prezintă un spectru infraroșu în absorbție și emisie. În general, toate moleculele poliatomice pot avea spectre de vibrație în absorbție și emisie chiar în cazul unui moment de dipol nul, datorită apariției unui moment de dipol în timpul vibrațiilor care perturbă simetria moleculei; asemenea vibrații sînt posibile pentru toate moleculele poliatomice care se bucură de simetrie (vezi § 20.1 și cap. 22).

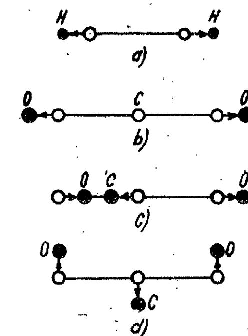


Fig. 17.6. — Oscilațiile moleculelor liniare care au un centru de simetrie: *a* — oscilațiile moleculei H_2; *b* — oscilația simetrică a moleculei CO_2; *c* — oscilația antisimetrică a moleculei CO_2; *d* — oscilația de deformație a moleculei CO_2.

În felul acesta, moleculele biatomice cu $\mathbf{P} = 0$ nu au spectre de vibrație în absorbție și emisie, iar moleculele poliatomice cu $\mathbf{P} = 0$ au asemenea spectre ca urmare a posibilității de realizare a unor vibrații care perturbă simetria moleculei.

În cazul rotației moleculelor al căror moment de dipol este nul, acesta nu variază și rămîne nul (în (17.86), $P_\xi = P_\eta = P_\zeta = 0$). De aceea toate moleculele cu $\mathbf{P} = 0$ nu au spectre de rotație pură în absorbție și emisie atît în domeniul infraroșu, cît și în domeniul microundelor.

Am analizat radiația de dipol a moleculelor pornind de la reprezentări intuitive. Această problemă poate fi însă tratată mai riguros pe baza teoriei mecanicii cuantice, expusă în paragraful precedent.

Probabilitățile tranzițiilor de dipol se determină în conformitate cu formulele (4.45) pentru emisia spontană, (4.46) pentru absorbție și (4.47) pentru emisia forțată prin pătratul modulului elementului de matrice al momentului de dipol (prin momentul de dipol al tranziției), $|\mathbf{P}_{ik}|^2$, care poate fi scris sub forma (vezi (4.51))

$$|\mathbf{P}_{ik}|^2 = |(P_\xi)_{ik}|^2 + |(P_\eta)_{ik}|^2 + |(P_\zeta)_{ik}|^2 = \sum_\lambda |(P_\lambda)_{ik}|^2, \tag{17.89}$$

unde P_ξ, P_η, P_ζ sînt componentele momentului de dipol într-un sistem fix de coordonate ξ, η, ζ. Pentru molecule, în conformitate cu (17.66), aceste elemente de matrice sînt de forma

$$(P_\lambda)_{ik} = (P_\lambda)_{n'v'j',\, n''v''j''} = \int \psi_i'^* \, P_\lambda \, \psi_k'' \, dx \, d\rho \, d\vartheta =$$

$$= \int \psi_{el}'^* (x, \rho) \, \psi_{vibr}'^* (\rho) \, \psi_{rot}'^* (\vartheta) \, P_\lambda \, \psi_{el}'' (x, \rho) \, \psi_{vibr}'' (\rho) \, \psi_{rot}'' (\vartheta) \, dx \, d\rho \, d\vartheta. \tag{17.90}$$

Aici integrarea se face în raport cu coordonatele electronice x, coordonatele de vibrație ρ și coordonatele de rotație ϑ. $n'v'j'$ și $n''v''j''$ reprezintă ansamblul numerelor cuantice care carac- terizează nivelele ce se combină, superior și inferior (notate, respectiv, cu prim și secund); pentru simplificare, la scrierea funcțiilor de undă ψ_{el}, ψ_{vibr}, ψ_{rot} s-au omis indicii respectivi n, v și j *. Trebuie menționat că în general funcțiile de undă $\psi_{vibr}(\rho)$ sînt diferite pentru stări electronice diferite, iar funcțiile de undă $\psi_{rot}(\vartheta)$ sînt diferite pentru stări de vibrație diferite, cu alte cuvinte chiar în cazul acelorași numere cuantice $\psi_{vibr}'(\rho) \neq \psi_{vibr}''(\rho)$ ($v' = v''$, însă $n' \neq n''$) și $\psi_{rot}'(\vartheta) \neq \psi_{rot}''(\vartheta)$ ($j' = j''$, însă $v' \neq v''$).

Ca și în § 17.5, în care am presupus caracterul lent al mișcării de vibrație în comparație cu cea electronică și al mișcării de rotație în comparație cu cea de vibrație, și aici vom inte- gra mai întîi în raport cu coordonatele electronice, apoi în raport cu cele de vibrație și, în sfîrșit, cu cele de rotație. Menționăm că integrarea în raport cu coordonatele electronice și de vibrație se referă la *un sistem de coordonate mobil*; ca urmare, componentele P_λ ale momen- tului de dipol din sistemul fix trebuie exprimate prin componentele P_α din sistemul mobil ($\lambda = \xi, \eta, \zeta$; $\alpha = x, y, z$). Scriind (17.87) (sau (17.88) cu $P = P_z$) sub forma

$$P_\lambda = \sum_\alpha C_{\lambda\alpha}(\vartheta) \, P_\alpha (x, \rho), \tag{17.91}$$

unde $P_\alpha(x, \rho)$ sînt funcții de coordonatele electronice x și coordonatele de vibrație ρ, iar $C_{\lambda\alpha}(\vartheta)$ funcții de coordonatele de rotație ϑ, obținem

$$(P_\lambda)_{n'v'j',\, n''v''j''} = \int \psi_{rot}'^* (\vartheta) \, \psi_{rot}'' (\vartheta) \left[\sum_\alpha C_{\lambda\alpha}(\vartheta) \, (P_\alpha)_{n'v',\, n''v''} \right] d\vartheta, \tag{17.92}$$

unde

$$(P_\alpha)_{n'v',\, n''v''} = \int \psi_{el}'^* (x, \rho) \, \psi_{vibr}'^* (\rho) \, P_\alpha (x, \rho) \, \psi_{el}'' (x, \rho) \, \psi_{vibr}'' (\rho) \, dx \, d\rho \tag{17.93}$$

este elementul de matrice al componentei momentului de dipol în sistemul mobil, luat în raport cu funcțiile de undă electronice și de vibrație.

Elementul de matrice al vectorului momentului de dipol $\mathbf{P}(x, \rho)$ cu componentele $P_\alpha(x, \rho)$ este

$$\mathbf{P}_{n'v',\, n''v''} = \int \psi_{el}'^* (x, \rho) \, \psi_{vibr}'^* (\rho) \, \mathbf{P}(x, \rho) \, \psi_{el}'' (x, \rho) \, \psi_{vibr}'' (\rho) \, dx \, d\rho, \tag{17.94}$$

și el poate fi scris, efectuînd mai întîi integrarea în raport cu coordonatele electronice, sub forma

$$\mathbf{P}_{n'v',\, n''v''} = \int \psi_{vibr}'^* (\rho) \, \mathbf{P}_{n'n''} (\rho) \, \psi_{vibr}'' (\rho) \, d\rho, \tag{17.95}$$

unde

$$\mathbf{P}_{n'n''} (\rho) = \int \psi_{el}'^* (x, \rho) \, \mathbf{P}(x, \rho) \, \psi_{el}'' (x, \rho) \, dx \tag{17.96}$$

* Aceste nivele pot fi degenerate; atunci în nvj se includ numerele cuantice pentru stările degenerate între ele, de exemplu prin j se pot înțelege numerele cuantice j, m_j.

este elementul de matrice al momentului de dipol, luat în raport cu funcțiile de undă elec- tronice. El este o funcție de coordonatele de vibrație ρ. Vectorii $\mathbf{P}_{n'n''}(\rho)$ și $\mathbf{P}_{n'v',\, n''v''}$ sînt orientați într-un anumit mod față de sistemul mobil. Vectorul $\mathbf{P}_{n'n''}(\rho)$ depinde de confi- gurația momentană a nucleelor, iar vectorul $\mathbf{P}_{n'v',\, n''v''}$ este un vector constant, legat de sistemul mobil.

Să analizăm acum pe rînd tranzițiile electronice (electronice de vibrație-rotație), de vibrație (de vibrație-rotație) și de rotație (de rotație pură).

Pentru o tranziție electronică ($E_{el}' - E_{el}'' \neq 0$, $\psi_{el}'(x, \rho) \neq \psi_{el}''(x, \rho)$), elementul de matrice (17.96), ținînd seama de (4.33), poate fi scris sub forma

$$\mathbf{P}_{n'n''} (\rho) = \int \psi_{el}'^* (x, \rho) \, [\mathbf{P}^{el}(x) + \mathbf{P}^{nucl}(\rho)] \, \psi_{el}'' (x, \rho) \, dx, \tag{17.97}$$

unde $\mathbf{P}^{el}(x)$ este momentul de dipol al electronilor, iar $\mathbf{P}^{nucl}(\rho)$ momentul de dipol al nucleelor. În virtutea ortogonalității funcțiilor de undă electronice, termenul care conține pe $\mathbf{P}^{nucl}(\rho)$ se anulează și obținem astfel

$$\mathbf{P}_{n'n''} (\rho) = \int \psi_{el}'^* (x, \rho) \, \mathbf{P}^{el}(x) \, \psi_{el}'' (x, \rho) \, dx. \tag{17.98}$$

Prin acest *moment de dipol al tranziției pur electronice* se exprimă, în conformitate cu (17.95), *momentul de dipol al tranziției electronice de vibrație*, care determină probabilitatea tran- ziției electronice de vibrație corespunzătoare și care reprezintă un vector orientat într-un anumit mod față de moleculă. În conformitate cu reprezentările intuitive avem un oscilator solidar legat de moleculă (vezi § 4.3, p. 110). Pentru tranziția electronică de vibrație dată, în conformi- tate cu (17.92), sînt posibile diverse tranziții de rotație pentru care $(P_\lambda)_{ik} = (P_\lambda)_{n'v'j',\, n''v''j''} \neq 0$.

Dacă în (17.98) neglijăm dependența lui $\mathbf{P}_{n'n''}$ de ρ și considerăm că primul este constant (ceea ce, bineînțeles, este o aproximare rezonabilă cînd amplitudinile vibrațiilor nu sînt prea mari și de aceea valorile lui $\mathbf{P}_{n'n''}(\rho)$ diferă puțin de valorile corespunzătoare confi- gurației de echilibru), atunci momentul de dipol al tranziției electronice de vibrație (17.95) este

$$\mathbf{P}_{n'v',\, n''v''} = \mathbf{P}_{n'n''} \int \psi_{vibr}'^* (\rho) \, \psi_{vibr}'' (\rho) \, d\rho, \tag{17.99}$$

adică este egal pur și simplu cu produsul dintre momentul de dipol $\mathbf{P}_{n'n''}$ al tranziției elec- tronice și *integrala de suprapunere*

$$I_{v'v''} = \int \psi_{vibr}'^* (\rho) \, \psi_{vibr}'' (\rho) \, d\rho \tag{17.100}$$

a funcțiilor de vibrație corespunzătoare stărilor electronice ce se combină. Valoarea acestei integrale determină probabilitățile relative ale diverselor tranziții de vibrație pentru o tranzi- ție electronică dată. Este esențial că funcțiile de vibrație $\psi_{v'}' = \psi_{vibr}'(\rho)$ și $\psi_{v''}'' = \psi_{vibr}''(\rho)$ se referă la stări electronice diferite; pentru funcții de vibrație ce se referă la aceeași stare elec- tronică, integrala de suprapunere (17.100) s-ar fi anulat din cauza ortogonalității lor. Analiza proprietăților integralei de suprapunere este esențială pentru tratarea problemei privind inten- sitățile relative ale bandelor de vibrație din spectrele electronice (vezi cap. 25, p. 903, și cap. 27, p. 993).

Dacă starea electronică nu se modifică, cu alte cuvinte pentru tranzițiile de vibrație- rotație și pentru cele de rotație pură, medierea momentului de dipol $\mathbf{P}(x, \rho)$ în raport cu func- ția electronică $\psi_{el}(x, \rho)$, în conformitate cu (17.96), dă

$$\overline{\mathbf{P}} = \mathbf{P}_{nn} (\rho) = \int | \psi_{el} (x, \rho) |^2 \, \mathbf{P}(x, \rho) \, dx. \tag{17.101}$$

Acesta este momentul de dipol al moleculei în starea electronică dată exprimat ca o funcție de coordonatele de vibrație ρ.

Pentru tranziția de vibrație ($E'_{vibr} - E''_{vibr} \neq 0$, $\psi'_{vibr}(\rho) \neq \psi''_{vibr}(\rho)$), momentul de dipol al acestei tranziții (17.95) este

$$(\overline{\mathbf{P}})_{v'v''} = \mathbf{P}_{nv',\,nv''} = \int \psi'^{*}_{vibr}(\rho)\ \psi''_{vibr}(\rho)\ \mathbf{P}_{nn}(\rho)\ d\rho. \tag{17.102}$$

În acest caz este esențială dependența momentului de dipol $\mathbf{P}_{nn}(\rho)$ al stării electronice de coordonatele de vibrație, dependență pe care am neglijat-o cu ocazia trecerii de la (17.95) la (17.99). Pentru $\mathbf{P}_{nn} = \text{const}$, integrala (17.102), ca urmare a ortogonalității funcțiilor de vibrație ale aceleiași stări electronice, se anulează. Dacă se ține însă seama de dependența lui $\mathbf{P}_{nn}(\rho)$ de ρ, această integrală este diferită de zero și tranzițiile de vibrație devin posibile. În conformitate cu (17.92), pentru tranziția de vibrație dată sînt posibile și tranziții de rotație pentru care $(P\lambda)_{ik} = (P\lambda)_{nv'j',nv''j''} = 0$. Dependența lui $\mathbf{P}_{nn}(\rho)$ de ρ va fi analizată mai în amănunt în capitolele 20 și 23 (vezi p. 691 și p. 808). Pentru molecule cu o configurație de echilibru care prezintă o simetrie destul de înaltă, momentul de dipol $\mathbf{P}_{nn}(\rho)$ se anulează. El rămîne nul și pentru orice configurație cu aceeași simetrie. Dacă vibrațiile nu perturbă simetria (dacă $\psi'_{vibr}(\rho)$ și $\psi''_{vibr}(\rho)$ se bucură de simetria necesară), integrala (17.102) se anulează și tranzițiile de vibrație sînt interzise. În particular, pentru molecule biatomice formate din doi atomi identici, $\mathbf{P}_{nn}(\rho) = 0$ nu se schimbă pentru oricare distanță dintre nuclee ca urmare a existenței unui centru de simetrie (în (17.101) $|\psi_{el}(x, \rho)|^2$ nu se schimbă cu ocazia inversiunii, iar $\mathbf{P}(x, \rho)$ își schimbă semnul, vezi (17.83)), integrala (17.102) este nulă și asemenea molecule nu pot avea spectre de vibrație în absorbție și emisie. Am demonstrat afirmația făcută mai înainte pe baza reprezentărilor intuitive (vezi p. 582).

Pentru o tranziție de rotație pură, elementul de matrice (17.102) $(\overline{\mathbf{P}})_{v'v''} = \mathbf{P}_{nv',\,nv''}$ se reduce la valoarea medie a momentului $\mathbf{P}_{nn}(\rho)$ în starea de vibrație dată v, adică obținem un moment de dipol mediat atît în raport cu funcțiile de undă electronice, cît și în raport cu cele de vibrație. Avem

$$\begin{aligned}\overline{\overline{\mathbf{P}}} = \mathbf{P}_{nv,nv} &= \int |\psi_{vibr}(\rho)|^2\, \overline{\mathbf{P}}\, d\rho = \int |\psi_{vibr}(\rho)|^2\, \mathbf{P}_{nn}(\rho)\, d\rho = \\ &= \int |\psi_{vibr}(\rho)|^2 \left\{ \int |\psi_{el}(x, \rho)|^2\, \mathbf{P}(x, \rho)\, dx \right\} d\rho.\end{aligned} \tag{17.103}$$

În particular, pentru starea fundamentală electronică de vibrație a moleculei obținem o anumită valoare medie a momentului de dipol $\mathbf{P}_{00,00}$, care reprezintă momentul de dipol permanent care condiționează comportarea moleculei ca un dipol în cîmp electric. Valoarea (17.103) a momentului de dipol în starea electronică de vibrație dată determină, în conformitate cu (17.92), tranzițiile de rotație pură posibile. Pentru $\mathbf{P}_{nv,nv} \neq 0$ sînt posibile acele tranziții pentru care $(P_\lambda)_{ik} = (P_\lambda)_{nvj',\,nvj''} \neq 0$. Dacă pentru moleculă, în virtutea simetriei ei, momentul de dipol (17.103) se anulează, atunci pentru toate tranzițiile de rotație pură, în afară de $(P_x)_{nv,nv}$, $(P_y)_{nv,nv}$ și $(P_z)_{nv,nv}$ sînt nule și $(P\xi)_{nvj',\,nvj''}$, $(P\eta)_{nvj',\,nvj''}$ și $(P\zeta)_{nvj',\,nvj''}$; prin urmare, o asemenea moleculă nu poate avea un spectru de absorbție sau de emisie de rotație pură, în acord cu considerentele intuitive (vezi p. 583).

În cazul moleculelor, în afara radiației de dipol, sînt posibile radiațiile magnetică de dipol și cea de cvadripol. Tranzițiile respective sînt mult mai puțin probabile decît tranzițiile de dipol; luarea lor în considerare poate fi realizată cu ocazia studiului spectrelor electronice ale moleculelor aflate în condiții care favorizează observarea tranzițiilor interzise pentru radiația de dipol, însă posibile în cazul radiației de cvadripol și al radiației magnetice.

Pentru molecule sînt valabile regulile de selecție pentru numerele cuantice care determină valorile momentului cinetic și ale proiecției acestuia (vezi § 4.8, p. 136). Aceste reguli de selecție sînt deosebit de importante la analiza tranzițiilor de rotație, atît în cazul celor de rotație pură, cît și în cazul spectrelor de vibrație-rotație și al celor electronice de vibrație-rotație.

Pentru tranzițiile de vibrație și electronice sînt foarte importante regulile de selecție determinate de simetria configurației de echilibru a moleculei. Aceste reguli de selecție, în cazurile cele mai simple (centru de simetrie, plan de simetrie, axă de simetrie de ordinul doi), au fost analizate în § 4.7. Regulile de selecție pentru cazurile mai complicate vor fi analizate în amănunt în cele ce urmează (vezi cap. 23, p. 809 și cap. 27, p. 985).

La deducerea regulilor de selecție pentru radiația de dipol este necesar să se studieze proprietățile elementelor de matrice corespunzătoare (17.98) pentru tranzițiile electronice, (17.102) pentru tranzițiile de vibrație și (17.92) pentru tranzițiile de rotație. Pentru tranzițiile electronice și cele de vibrație se consideră valorile momentului de dipol al tranziției dintr-o moleculă legată de un sistem mobil x, y, z; pentru diversele componente P_x, P_y, P_z ale vectorului momentului de dipol se pot obține reguli de selecție diferite. De obicei se determină regulile de selecție pentru fiecare componentă în parte sau pentru combinațiile lor liniare. Pentru radiația magnetică și cea de cvadripol, regulile de selecție se obțin din analiza proprietăților elementelor de matrice ale elementelor componentelor vectorului axial al momentului magnetic și ale tensorului momentului de cvadripol.

Nu ne vom opri aici în amănunt asupra problemelor privind intensitățile din spectrele moleculare legate de dependența intensităților de populațiile nivelelor. Vom menționa numai că pentru spectroscopia moleculară luarea în considerare a populației nivelelor de vibrație și de rotație joacă un rol important, deoarece distanțele dintre aceste nivele, mai ales dintre cele de rotație, sînt mici și, pe lîngă cazul $\Delta E \gg kT$, sînt foarte importante și cazurile $\Delta E \sim kT$ și $\Delta E \ll kT$ (vezi § 5.2). În aceste cazuri este esențială și luarea în considerare a emisiei forțate.

§ 17.7. CARACTERISTICILE TRANZIȚIILOR ȘI INTENSITĂȚILE ÎN CAZUL SPECTRELOR RAMAN

Tranzițiile de vibrație (de vibrație-rotație) și de rotație (de rotație pură) observate cu ocazia studierii spectrelor Raman respective sînt legate de variațiile *polarizabilității* moleculelor. Polarizabilitatea moleculei determină capacitatea ei de a se polariza, de a căpăta sub acțiunea cîmpului electric un moment electric de dipol indus, și este o caracteristică importantă a moleculei. În cazul efectului Raman, acest moment indus este creat sub acțiunea luminii incidente: din punct de vedere clasic, creat ca urmare a acțiunii cîmpului electric alternativ al undei electromagnetice incidente.

Să analizăm mai în amănunt acțiunea asupra sistemului atomic a cîmpului electric alternativ

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t, \tag{17.104}$$

avînd o amplitudine $\mathscr{E}_0$ care variază cu frecvența ν_0. În cazul cel mai simplu, al atomilor și moleculelor cu o simetrie înaltă (cu o simetrie cubică, vezi mai

jos § 18.6, p. 631), momentul de dipol indus **P** coincide ca direcţie cu direcţia cîmpului $\mathcal{E}$ şi este proporţional cu acesta în mărime :

$$\mathbf{P} = \alpha \mathcal{E}, \tag{17.105}$$

unde α este polarizabilitatea sistemului atomic, care, în cazul de faţă, nu depinde de direcţia vectorului $\mathcal{E}$.

Dacă polarizabilitatea este constantă, $\alpha = \alpha_0$, unde α_0 nu depinde de timp, atunci, în conformitate cu (17.105) şi (17,104), obţinem

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathcal{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t. \tag{17.106}$$

În felul acesta, momentul de dipol indus variază periodic cu frecvenţa în analogie cu cîmpul electric alternativ al undei luminoase incidente. Avem un dipol care efectuează oscilaţii armonice şi, în conformitate cu formula (4.29) pentru radiaţia dipolului, energia emisă în toate direcţiile în unitatea de timp este

$$W_{\nu_0} = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2\mathbf{P}}{dt^2} \right|^2 = \frac{32\pi^4\nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \mathcal{E}_0^2 \cos^2 2\pi\nu_0 t. \tag{17.107}$$

Obţinem o împrăştiere a luminii cu frecvenţă şi fază neschimbată : împrăştiere coerentă (vezi p. 29). Medierea energiei W_{ν_0} în raport cu timpul dă (vezi (4.30))

$$\overline{W}_{\nu_0} = \frac{32\pi^4\nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \mathcal{E}_0^2 \overline{\cos^2 2\pi\nu_0 t} = \frac{16\pi^4\nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \mathcal{E}_0^2. \tag{17.108}$$

Această formulă determină intensitatea de împrăştiere a unei particule izolate, care în felul acesta este proporţională cu pătratul amplitudinii luminii incidente, cu puterea a patra a frecvenţei şi cu pătratul polarizabilităţii.

Deoarece pentru o undă electromagnetică densitatea de energie radiantă $\rho(\nu)$ de frecvenţă ν este

$$\rho(\nu) = \frac{\mathcal{E}_0^2}{8\pi}, \tag{17.109}$$

atunci

$$\overline{W}_{\nu_0} = \frac{128\pi^5\nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \rho(\nu_0). \tag{17.110}$$

Numărul fotonilor împrăştiaţi în unitatea de timp de către un atom sau moleculă este

$$Z^{(\mathrm{dif})} = \frac{\overline{W}_{\nu_0}}{h\nu_0} = \frac{128\pi^5\nu_0^3}{3hc^3} |\alpha_0|^2 \rho(\nu_0) \tag{17.111}$$

şi se poate introduce noţiunea de *probabilitate de împrăştiere* ca fiind numărul fotonilor împrăştiaţi de o singură particulă în unitatea de timp (vezi definiţia probabilităţilor de absorbţie B_{ki} în conformitate cu (4.4)). Probabilitatea de împrăştiere este $C\rho$ (ν_0), unde

$$C = \frac{1}{\rho(\nu_0)} \frac{\overline{W}(\nu_0)}{h\nu_0} = \frac{128\pi^5\nu_0^3}{3hc^3} |\alpha_0|^2 \tag{17.112}$$

şi este proporţională cu cubul frecvenţei şi pătratul polarizabilităţii. Coeficientul C este analog coeficienţilor lui Einstein A şi B şi reprezintă probabilitatea de împrăştiere calculată pentru unitatea de densitate de radiaţie de frecvenţă ν_0. Trebuie însă avut în vedere că în cazul împrăştierii Rayleigh nu se poate determina numărul cuantelor împrăştiate de N particule în unitatea de timp cu formula $Z = C\rho(\nu_0)N$, analogă cu (4.3), deoarece această împrăştiere este coerentă. În cazul unei distribuţii perfect uniforme a particulelor, împrăştierea nu are loc din cauza interferenţei luminii împrăştiate de către particule izolate. Împrăştierea Rayleigh se produce numai ca urmare a perturbării distribuţiei uniforme a particulelor în volumul substanţei care cauzează împrăştierea, iar în cazul unui gaz pe seama fluctuaţiilor de densitate. În particular, prin fluctuaţiile de densitate se explică împrăştierea luminii solare în aer; lumina cu lungimea de undă mai mică, în conformitate cu (17.108), este împrăştiată mai intens, fapt care determină compoziţia spectrală a luminii împrăştiate de atmosferă şi care conduce la culoarea albastră a cerului.

Mai complicat se prezintă lucrurile dacă polarizabilitatea particulelor împrăştiate nu este constantă. Un asemenea caz are loc pentru o moleculă în vibraţie : din punct de vedere clasic, cu ocazia vibraţiilor moleculei polarizabilitatea ei variază periodic cu frecvenţa de vibraţie ν *.

Fie

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_\nu \cos 2\pi\nu t, \tag{17.113}$$

unde, în afară de termenul constant α_0, polarizabilitatea conţine şi un termen care variază periodic cu frecvenţa ν **. Atunci în loc de (17.106) vom obţine, în conformitate cu (17.105) şi (17.104),

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathcal{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \alpha_\nu \mathcal{E}_0 \cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_0 t. \tag{17.114}$$

Cel de-al doilea termen corespunde vibraţiei cu frecvenţa ν_0, a cărei amplitudine variază cu frecvenţa ν (modulaţia de amplitudine). Se presupune că $\nu < \nu_0$; pentru cazurile de vibraţie ce ne interesează ale momentului de dipol sub acţiunea luminii vizibile de frecvenţă ν_0 modulate de vibraţiile moleculelor ce se fac cu frecvenţa ν, totdeauna

$$\nu \ll \nu_0, \tag{17.115}$$

deoarece frecvenţele vibraţiilor moleculelor corespund domeniului infraroşu al spectrului. Scriind produsul $\cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_0 t$ sub forma de sumă, $\frac{1}{2}\cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t + \frac{1}{2}\cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t$, găsim

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathcal{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}\alpha_\nu \mathcal{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t + \frac{1}{2}\alpha_\nu \mathcal{E}_0 \cos(\nu_0 + \nu)t, \tag{17.116}$$

* Pentru o moleculă în rotaţie a cărei polarizabilitate α nu depinde de orientarea moleculei faţă de direcţia cîmpului electric, rotaţia nu poate conduce la o modificare a polarizabilităţii.

** Expresia (17.113) corespunde cazului unei molecule cu simetrie înaltă, care vibrează cu o frecvenţă ν_0, aşa fel încît simetria ei nu se perturbă (cazul oscilaţiilor total simetrice, vezi § 20.1, p. 683). Pentru alte cazuri, polarizabilitatea din (17.105) nu poate fi considerată ca fiind independentă de direcţia vectorului **E** faţă de moleculă; vezi mai departe, p. 592.

adică momentul de dipol indus, în afară de termenul $\mathbf{P}_{\nu_0}$ care variază cu frecvența ν_0 și condiționează împrăștierea coerentă, conține și termeni $\mathbf{P}_{\nu_0-\nu}$ și $\mathbf{P}_{\nu_0+\nu}$ care variază cu frecvențele $\nu_0 - \nu$ și $\nu_0 + \nu$. Acești termeni condiționează împrăștierea *necoerentă* cu frecvența $\nu' = \nu_0 - \nu < \nu_0$ (linia Stokes cu deplasarea $\nu = \nu_0 - \nu'$, unde $\nu_0 > \nu'$, vezi p. 29) și cu frecvența $\nu'' = \nu_0 - \nu'$ (linia anti-Stokes cu deplasarea $-\nu = \nu_0 - \nu''$, unde $\nu_0 < \nu''$).

Intensitatea luminii împrăștiate de o moleculă izolată se obține analog cu (17.108):

$$\overline{W}_{\nu_0-\nu} = \frac{4\pi^4(\nu_0-\nu)^4}{3c^3} |\alpha_\nu|^2 \mathcal{E}_0^2, \qquad (17.117)$$

pentru frecvența $\nu' = \nu_0 - \nu$, și

$$\overline{W}_{\nu_0-\nu} = \frac{4\pi^4(\nu_0+\nu)^4}{3c^3} |\alpha_\nu|^2 \mathcal{E}_0^2, \qquad (17.118)$$

pentru frecvența $\nu'' = \nu_0 + \nu$, adică în ambele cazuri este proporțională cu pătratul amplitudinii luminii incidente, cu puterea a patra a frecvenței luminii împrăștiate și cu pătratul amplitudinii cu care variază polarizabilitatea.

Expresiile (17.117) și (17.118) se obțin prin substituirea relației (17.116) în (4.29) și prin mediere. În afară de termenii care conțin pătratele $|\ddot{\mathbf{P}}_{\nu_0}|^2$, $|\ddot{\mathbf{P}}_{\nu_0-\nu}|^2$ și $|\ddot{\mathbf{P}}_{\nu_0+\nu}|^2$ (ceea ce dă (17.108), (17.117) și, respectiv, (17.118), se obțin termeni care conțin produsele $\ddot{\mathbf{P}}_\nu \ddot{\mathbf{P}}_{\nu_0-\nu}$, $\ddot{\mathbf{P}}_{\nu_0}\ddot{\mathbf{P}}_{\nu_0+\nu}$ și $\ddot{\mathbf{P}}_{\nu_0-\nu}\ddot{\mathbf{P}}_{\nu_0+\nu}$, care prin mediere se anulează (deoarece $\overline{\cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi(\nu_0-\nu)t} = 0$ ș.a.m.d.).

Din punct de vedere cuantic, împrăștierea prin efect Raman cu frecvența $\nu_0 - \nu$ corespunde tranziției moleculei de pe nivelul E_k pe nivelul E_i, iar împrăștierea prin efect Raman cu frecvența $\nu_0 + \nu$ de pe nivelul E_i pe nivelul E_k, unde

$$h\nu = h\nu_{ik} = E_i - E_k \quad (E_i > E_k). \qquad (17.119)$$

Trecerea de la formulele clasice la formulele cuantice se face, ca și pentru emisia spontană (vezi § 4.3 și § 4.4, de exemplu trecerea de la (4.34) la (4.35)), prin înlocuirea amplitudinii clasice în starea dată a moleculei printr-o mărime analogă, corespunzătoare tranziției cuantice. Înlocuind în (17.117) și (17.118) amplitudinile clasice ale polarizabilității α_ν prin mărimile $2\alpha_{ki}$ și $2\alpha_{ik}$, unde α_{ki} și α_{ik} sînt polarizabilitățile tranziției, obținem

$$\overline{W}_{\nu_0-\nu} = \frac{16\pi^4(\nu_0-\nu)^4}{3c^3} |\alpha_{ki}|^2 \mathcal{E}_0^2, \quad \overline{W}_{\nu_0+\nu} = \frac{16\pi^4(\nu_0+\nu)^4}{3c^3} |\alpha_{ik}|^2 \mathcal{E}_0^2. \qquad (17.120)$$

Polarizabilitățile tranziției α_{ki} și α_{ik} determină intensitățile liniilor Raman, tot astfel după cum momentele tranziției ($\mathbf{P}_{ki}$ și $\mathbf{P}_{ik}$ în cazul tranzițiilor de dipol) determină intensitățile liniilor de absorbție și emisie. Formula (17.120) este valabilă pentru stările nedegenerate și, după cum se

poate arăta, $|\alpha_{ki}|^2 = |\alpha_{ik}|^2$. Analog cu (4.45) — (4.47) se poate trece cu ușurință la cazul general al stărilor degenerate; în acest caz, $(|\alpha_{k\varepsilon,i\delta}|^2 = |\alpha_{i\delta,k\varepsilon}|^2)$:

$$\left.\begin{aligned} \overline{W}_{\nu_0-\nu} &= \frac{16\pi^4(\nu_0-\nu)^4}{3c^3}\mathcal{E}_0^2 \cdot \frac{1}{g_k}\sum_{\delta\varepsilon}|\alpha_{i\delta,k\varepsilon}|^2, \\ \overline{W}_{\nu_0+\nu} &= \frac{16\pi^4(\nu_0+\nu)}{3c^3}\mathcal{E}_0^2 \cdot \frac{1}{g_i}\sum_{\delta\varepsilon}|\alpha_{i\delta,k\varepsilon}|^2, \end{aligned}\right\} \qquad (17.121)$$

unde mărimea $\sum_{\delta\varepsilon}|\alpha_{i\delta,k\varepsilon}|^2$ este analogă mărimii S_{ik} (vezi (4.44)).

Introducînd densitatea de energie $\rho(\nu)$ a radiației incidente, obținem, în conformitate cu (17.109),

$$\left.\begin{aligned} \overline{W}_{\nu_0-\nu} &= \frac{128\pi^5(\nu_0-\nu)^4}{3c^3} \cdot \frac{1}{g_k}\sum_{\delta\varepsilon}|\alpha_{i\delta,k\varepsilon}|^2 \rho(\nu_0), \\ \overline{W}_{\nu_0+\nu} &= \frac{128\pi^5(\nu+\nu_0)^4}{3c^3} \cdot \frac{1}{g_i}\sum_{\delta\varepsilon}|\alpha_{i\delta,k\varepsilon}|^2 \rho(\nu_0). \end{aligned}\right\} \qquad (17.122)$$

Numărul fotonilor împrăștiați de moleculă în unitatea de timp, adică probabilitățile împrăștierii prin efect Raman, sînt

$$\left.\begin{aligned} \frac{\overline{W}_{\nu_0-\nu}}{h(\nu_0-\nu)} &= \frac{128\pi^5(\nu_0-\nu)^3}{3hc^3} \cdot \frac{1}{g_k}\sum_{\delta\varepsilon}|\alpha_{i\delta,k\varepsilon}|^2 \rho(\nu_0) = C_{ki}^{(\nu_0)}\rho(\nu_0), \\ \frac{W_{\nu_0+\nu}}{h(\nu_0+\nu)} &= \frac{128\pi^5(\nu_0+\nu)^3}{3hc^3} \cdot \frac{1}{g_i}\sum_{\delta\varepsilon}|\alpha_{i\delta,k\varepsilon}|^2 \rho(\nu_0) = C_{ik}^{(\nu_0)}\rho(\nu_0). \end{aligned}\right\} \qquad (17.123)$$

Aici s-au introdus coeficienții

$$C_{ki}^{(\nu_0)} = \frac{128\pi^5(\nu_0-\nu)^3}{3hc^3} \cdot \frac{1}{g_k}\sum|\alpha_{i\delta,k\varepsilon}|^2; \qquad C_{ik}^{(\nu_0)} = \frac{128\pi^5(\nu_0+\nu)}{3hc^3} \cdot \frac{1}{g_i}\sum|\alpha_{i\delta,k\varepsilon}|^2, \qquad (17.124)$$

care dau probabilitățile împrăștierii prin efect Raman calculate pe unitatea de densitate de energie radiantă.

Probabilitățile de împrăștiere se găsesc în raportul

$$\frac{C_{ik}^{(\nu_0)}}{C_{ki}^{(\nu_0)}} = \frac{(\nu_0+\nu)^3}{(\nu_0-\nu)^3} \cdot \frac{g_k}{g_i} \text{ sau } \frac{g_i C_{ik}^{(\nu_0)}}{(\nu_0+\nu)^3} = \frac{g_k C_{ki}^{(\nu_0)}}{(\nu_0-\nu)^3}. \qquad (17.125)$$

În virtutea incoerenței împrăștierii prin efect Raman, numărul fotonilor împrăștiați în unitatea de volum în unitatea de timp de către n particule este proporțional cu acest număr de particule și avem

$$Z_{ki}^{(\text{împ})} = n_k C_{ki}^{(\nu_0)}\rho(\nu_0); \qquad Z_{ik}^{(\text{împ})} = n_i C_{ik}^{(\nu_0)}\rho(\nu_0), \qquad (17.126)$$

unde n_k și n_i sînt populațiile nivelelor E_k și E_i ale moleculei. Mărimile

$$U_{ki}^{(\text{împ})} = h(\nu_0 - \nu_{ik}) C_{ki}^{(\nu_0)}\rho(\nu_0) n_k \text{ și } U_{ik}^{(\text{împ})} = h(\nu_0+\nu_{ik}) C_{ik}^{(\nu_0)}\rho(\nu_0) n_i \qquad (17.127)$$

reprezintă puterile de împrăștiere prin efect Raman, Stokes și anti-Stokes — energiile împrăștiate în unitatea de volum în unitatea de timp (vezi (5.2)). Tocmai aceste mărimi reprezintă o măsură a intensității împrăștiate prin efect Raman și determină intensitățile relative ale liniilor deplasate din spectrele Raman.

Dat fiind că în cazul echilibrului termodinamic al substanței, în conformitate cu (5.15)

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{E_i - E_k}{kT}} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{h\nu_{ik}}{kT}}, \tag{17.128}$$

raportul dintre intensitățile liniilor anti-Stokes și cele ale liniilor Stokes, în conformitate cu (17.127) și (17.125), este

$$\frac{I_{\text{antist}}}{I_{\text{st}}} = \frac{U_{ik}^{(\text{dif})}}{U_{ki}^{(\text{dif})}} = \frac{(\nu_0 + \nu_{ik})}{(\nu_0 - \nu_{ik})} \cdot \frac{C_{ik}^{(\nu_0)}}{C_{ki}^{(\nu_0)}} \cdot \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{h\nu_{ik}}{kT}} = \frac{(\nu_0 + \nu_{ik})^4}{(\nu_0 - \nu_{ik})^4} e^{-\frac{h\nu_{ik}}{kT}}. \tag{17.129}$$

Cum $\nu_{ik} \ll \nu_0$ (vezi (17.115)), pentru $h\nu_{ik} \gg kT$ raportul intensităților este determinat printr-un factor exponențial și este mic, iar pentru $h\nu_{ik} \ll kT$ acest raport este $\frac{(\nu_0 + \nu_{ik})^4}{(\nu_0 - \nu_{ik})^4}$ și se apropie de 1.

Așa cum s-a menționat la începutul paragrafului, relația fundamentală dintre momentul de dipol indus **P** și intensitatea cîmpului $\mathcal{E}$ este valabilă numai în cazul cel mai simplu al atomilor și al moleculelor cu o simetrie înaltă *. În cazul general, pentru molecule, componentele momentului de dipol P_x, P_y, P_z într-un sistem mobil sînt niște funcții liniare de componentele $\mathcal{E}_x$, $\mathcal{E}_y$, $\mathcal{E}_z$ ale intensității cîmpului :

$$\left.\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}\mathcal{E}_x + \alpha_{xy}\mathcal{E}_y + \alpha_{xz}\mathcal{E}_z,\\ P_y &= \alpha_{yx}\mathcal{E}_x + \alpha_{yy}\mathcal{E}_y + \alpha_{yz}\mathcal{E}_z,\\ P_z &= \alpha_{zx}\mathcal{E}_x + \alpha_{zy}\mathcal{E}_y + \alpha_{zz}\mathcal{E}_z.\end{aligned}\right\} \tag{17.130}$$

Ansamblul mărimilor $\alpha_{\beta\gamma}$ ($\beta, \gamma = x, y, z$) constituie *tensorul polarizabilității*, care caracterizează capacitatea moleculei de a se polariza după diverse direcții sub acțiunea cîmpului electric, orientat în moduri diferite. De exemplu, α_{xx} caracterizează polarizabilitatea după direcția axei x sub acțiunea cîmpului orientat după axa x, iar α_{xy} sub acțiunea unui cîmp orientat după axa y. α_{xx}, α_{yy}, α_{zz} sînt componentele diagonale ale tensorului, iar α_{xy}, α_{xz}, α_{yx}, α_{yz}, α_{zx}, α_{zy} componentele nediagonale. Se poate arăta că acest tensor este simetric, adică $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$, $\alpha_{zx} = \alpha_{xz}$, și, prin urmare, este caracterizat prin șase componente : α_{xx}, α_{yy}, α_{zz}, α_{xy}, α_{yz} și α_{zx}. Totdeauna se pot alege axe mobile legate de moleculă în așa fel încît trei componente nediagonale, $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ și $\alpha_{zx} = \alpha_{xz}$, să se anuleze **. Atunci relațiile (17.130) capătă forma simplă

$$P_x = \alpha_x\mathcal{E}_x, \quad P_y = \alpha_y\mathcal{E}_y, \quad P_z = \alpha_z\mathcal{E}_z. \tag{17.131}$$

* Pentru ultimele, în cazul unor oscilații care nu perturbă simetria moleculei, vezi nota de la p. 589.

** Acest lucru este posibil deoarece rotația sistemului mobil față de moleculă se determină tocmai prin trei parametri independenți, care pot fi aleși după voie.

De-a lungul acestor axe — *axe principale de polarizabilitate* — molecula se polarizează în mod diferit, însă după direcția cîmpului. Dacă cîmpul este orientat după axa x, momentul indus **P** este orientat și el după axa x și polarizabilitatea este α_x, ș.a.m.d. În general însă, *polarizabilitățile principale*, α_x, α_y, α_z, sînt diferite : după direcții diferite molecula se polarizează diferit, și anume, după direcții care nu coincid cu axele principale, momentul de dipol **P** nu coincide cu direcția cîmpului (vezi fig. 17.7, $\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_y$, însă $P_x \neq P_y$, deoarece $\alpha_x \neq \alpha_y$). Numai în cazul $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$ polarizabilitatea nu depinde de direcție și (17.131) se reduce la (17.105). În acest caz, componentele diagonale sînt egale între ele, iar cele nediagonale sînt nule în orice sistem de coordonate rotit. În cazul $\alpha_x = \alpha_y \neq \alpha_z$, tensorul își păstrează forma pentru orice rotire a sistemului mobil în jurul axei z.

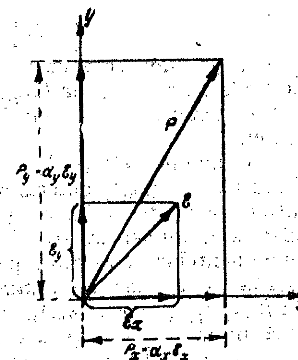


Fig. 17.7. — Orientarea diferită a vectorilor **P** și **E**.

Tensorul simetric poate fi reprezentat în mod intuitiv cu ajutorul unui elipsoid, în cazul de față cu ajutorul *elipsoidului polarizabilității*. Ecuația elipsoidului se obține dintr-o dată dacă energia moleculei în cîmp electric se scrie sub forma (vezi (15.5))

$$U = -\int_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E}\, d\mathbf{P} = -\frac{1}{2}\sum_{\beta\gamma} \alpha_{\beta\gamma}\, \mathcal{E}_\beta \mathcal{E}_\gamma\,^{*}. \tag{17.132}$$

Ecuația

$$\sum_{\beta\gamma} \alpha_{\beta\gamma}\, \mathcal{E}_\beta \mathcal{E}_\gamma = -2U \tag{17.133}$$

reprezintă tocmai ecuația elipsoidului, care, redusă la axele principale, capătă forma

$$\alpha_x \mathcal{E}_x^2 + \alpha_y \mathcal{E}_y^2 + \alpha_z \mathcal{E}_z^2 = -2U \tag{17.134}$$

sau

$$\frac{\mathcal{E}_x^2}{a^2} + \frac{\mathcal{E}_y^2}{b^2} + \frac{\mathcal{E}_z^2}{c^2} = 1; \tag{17.135}$$

axele principale ale elipsoidului sînt

$$a = \sqrt{\frac{-2U}{\alpha_x}}, \quad b = \sqrt{\frac{-2U}{\alpha_y}}, \quad c = \sqrt{\frac{-2U}{\alpha_z}}. \tag{17.136}$$

În cazul $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$, elipsoidul polarizabilității se transformă într-o sferă, iar în cazul $\alpha_x = \alpha_y \neq \alpha_z$ într-un elipsoid de rotație în jurul axei z.

* În virtutea relației (17.130) $\int_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E}\, d\mathbf{P} = \sum_{\beta\gamma} \int_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E}_\beta\, \alpha_{\beta\gamma}\, d\mathcal{E}_\gamma$.

În cazul general în care tensorul polarizabilității este determinat cu ajutorul a șase componente $\alpha_{\beta\gamma}$ (unde $\alpha_{\beta\gamma} = \alpha_{\gamma\beta}$, $\alpha, \beta = x, y, z$), fiecare componentă a tensorului poate fi scrisă într-o formă analogă cu (17.113)

$$\alpha_{\beta\gamma} = (\alpha_{\beta\gamma})_0 + (\alpha_{\beta\gamma})_\nu \cos 2\pi\nu t, \tag{17.137}$$

unde $(\alpha_{\beta\gamma})_0$ sînt componentele tensorului constant, care caracterizează o moleculă în repaus, iar $(\alpha_{\beta\gamma})_\nu \cos 2\pi\nu t$ componentele tensorului variabil, care caracterizează variațiile polarizabilității în timpul oscilațiilor moleculei.

Componentele $(\alpha_{\beta\gamma})_\nu \cos 2\pi\nu t$ variază cu frecvența oscilațiilor ν, amplitudinile lor $(\alpha_{\beta\gamma})_\nu$ determină intensitatea spectrelor Raman legate de variațiile frecvenței ν, iar relațiile dintre amplitudini determină gradul lor de polarizare. Cu ocazia trecerii la formulele cuantice, amplitudinile clasice ale componentelor tensorului polarizabilității se înlocuiesc prin *componentele corespunzătoare ale tensorului polarizabilității tranziției de vibrație* $2(\alpha_{\beta\gamma})_{ki}$ sau $2(\alpha_{\beta\gamma})_{ik}$ (unde $|(\alpha_{\beta\gamma})_{ki}|^2 = |(\alpha_{\beta\gamma})_{ik}|^2$) *, cu ajutorul cărora se determină intensitatea și polarizarea liniilor Raman avînd frecvențele $\nu_0 - \nu_{ik}$ sau $\nu_0 + \nu_{ik}$. În felul acesta, în cazul efectului Raman, fiecare tranziție de vibrație $E_k \to E_i$ se caracterizează printr-un ansamblu de șase mărimi:

$$(\alpha_{xx})_{ki}, (\alpha_{yy})_{ki}, (\alpha_{zy})_{ki}, (\alpha_{xy})_{ki}, (\alpha_{yz})_{ki}, (\alpha_{zx})_{ki}. \tag{17.138}$$

Pentru ca tranziția să fie posibilă, este necesar ca cel puțin una dintre componentele tensorului polarizabilității tranziției să fie diferită de zero. Regulile de selecție care se obțin pentru spectrele Raman de vibrație diferă de regulile de selecție corespunzătoare spectrelor de vibrație în infraroșu. Aceste reguli de selecție vor fi analizate în capitolul 23 (vezi p. 809).

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, mărimile (17.138) care condiționează efectul Raman din punctul de vedere al proprietăților lor de simetrie sînt analoge elementelor de matrice ale tensorului simetric, adică mărimilor de tipul

$$(\alpha_{\beta\gamma})_{ki} = \int \psi_k^*(x)\,\alpha_{\beta\gamma}(x)\,\psi_i(x)\,dx, \tag{17.139}$$

unde $\alpha_{\beta\gamma}(x)$ este un tensor simetric, după cum mărimile $(P_x)_{ik}$, $(P_y)_{ik}$, $(P_z)_{ik}$, care caracterizează radiația de dipol (vezi p. 109), reprezintă elementele de matrice ale componentelor vectorului polar. La deducerea regulilor de selecție corespunzătoare efectului Raman, pentru obținerea mărimilor (17.138) putem porni de la expresiile (17.139); deosebirea dintre aceste reguli de selecție și regulile de selecție corespunzătoare tranzițiilor de dipol în absorbție și emisie în domeniul infraroșu este determinată de deosebirea dintre elementele de matrice ale tensorului simetric de polarizabilitate și elementele de matrice ale vectorului polar corespunzător momentului de dipol. Aspectul real al mărimilor (17.138) este însă mai complicat decît (17.139); în mecanica cuantică polarizabilitatea nu poate fi definită pur și simplu ca valoarea medie a funcției clasice de coordonate, așa cum se determină momentul de dipol ca valoarea medie a funcției (4.33). Vom reveni în capitolul 23 (vezi p. 828) la problema privind tensorul polarizabilității pentru tranzițiile de vibrații.

* În cazul stărilor degenerate, în locul mărimilor $|(\alpha_{\beta\gamma})_{ki}|^2$ și $|(\alpha_{\beta\gamma})_{ik}|^2$ apar mărimile $\frac{1}{g_k}\sum_{\delta_\varepsilon}|(\alpha_{\beta\gamma})_{i\delta,k\varepsilon}|^2$ și $\frac{1}{g_i}\sum_{\delta_\varepsilon}|(\alpha_{\beta\gamma})_{i\delta,k\varepsilon}|^2$ (vezi (17.121)).

Componentele (17.134) ale tensorului polarizabilității se iau într-un sistem de coordonate mobil, solidar legat de moleculă. Dat fiind că vibrația se efectuează rapid în comparație cu rotația, efectul Raman legat de vibrații poate fi tratat pentru o anumită orientare dată a moleculei și de-abia după aceea să se efectueze medierea după diversele orientări posibile. Cu ocazia rotației moleculei, polarizabilitatea după o direcție dată în spațiu este determinată de componenta momentului de dipol indus luată după direcția respectivă și, într-un sistem fix de coordonate, avem analog cu (17.130)

$$\left.\begin{aligned} P_\xi &= \alpha_{\xi\xi}\mathscr{E}_\xi + \alpha_{\xi\eta}\mathscr{E}_\eta + \alpha_{\xi\zeta}\mathscr{E}_\zeta, \\ P_\eta &= \alpha_{\eta\xi}\mathscr{E}_\xi + \alpha_{\eta\eta}\mathscr{E}_\eta + \alpha_{\eta\zeta}\mathscr{E}_\zeta, \\ P_\zeta &= \alpha_{\zeta\xi}\mathscr{E}_\xi + \alpha_{\zeta\eta}\mathscr{E}_\eta + \alpha_{\zeta\zeta}\mathscr{E}_\zeta. \end{aligned}\right\} \tag{17.140}$$

Spre deosebire de componentele $\alpha_{\beta\gamma}$ ($\beta, \gamma = x, y, z$) ale tensorului de polarizabilitate într-un sistem mobil (componente care nu depind de rotația moleculei), componentele lui $\alpha_{\lambda\mu}$ ($\lambda, \mu = \xi, \eta, \zeta$) luate într-un sistem fix, variază periodic în timpul rotației moleculei. De exemplu, dacă inițial axa ξ coincide cu axa x a moleculei, iar după aceea cu axa y, polarizabilitatea, $\alpha_{\xi\xi}$ este mai întîi α_{xx}, iar apoi α_{yy}. Tocmai aceste variații ale componentelor tensorului de polarizabilitate în timp determină efectul Raman legat de rotație. Numai dacă tensorul de polarizabilitate $\alpha_{\beta\gamma}$ se reduce la un scalar $\alpha = \alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ ($\alpha_{xy} = \alpha_{yz} = \alpha_{zx} = 0$), atunci, trecîndu-se la un sistem fix, $\alpha_{\xi\xi} = \alpha_{\eta\eta} = \alpha_{\zeta\zeta} = \alpha$, $\alpha_{\xi\eta} = \alpha_{\eta\zeta} = \alpha_{\zeta\xi} = 0$; polarizabilitatea după direcția dată nu se modifică cu ocazia rotației moleculei și spectrul Raman de rotație nu apare. În celelalte cazuri molecula are un asemenea spectru, iar intensitatea liniilor Raman cu frecvențele $\nu - \nu_{ik}$ sau $\nu + \nu_{ik}$ este condiționată de componentele $\alpha_{\lambda\mu}$ ($\lambda, \mu = \xi, \eta, \zeta$) ale tensorului de polarizabilitate, în conformitate cu teoria clasică, și de componentele corespunzătoare $(\alpha_{\lambda\mu})_{ki}$ sau $(\alpha_{\lambda\mu})_{ik}$ ale tensorului de polarizabilitate a tranziției de rotație, în conformitate cu teoria cuantică. În felul acesta, în cazul efectului Raman, fiecare tranziție de rotație $E_k \to E_i$ se caracterizează printr-un ansamblu de șase mărimi:

$$(\alpha_{\xi\xi})_{ki}, (\alpha_{\eta\eta})_{ki}, (\alpha_{\zeta\zeta})_{ki}, (\alpha_{\xi\eta})_{ki}, (\alpha_{\eta\zeta})_{ki}, (\alpha_{\zeta\xi})_{ki}. \tag{17.141}$$

Neegalitatea cu zero a acestor mărimi determină regulile de selecție.

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, mărimile (17.141), ca și mărimile (17.138), după proprietățile de simetrie sînt analoge elementelor de matrice ale tensorului simetric; acest lucru permite să se găsească regulile de selecție corespunzătoare. Aceste reguli de selecție, pentru momentul cinetic și pentru proiecția lui, coincid cu regulile de selecție (4.158), (4.159) și (4.161) (vezi și (4.173)), valabile pentru oricare tensor simetric.

18

Configurația de echilibru a moleculei și proprietățile ei de simetrie

§ 18.1. FORMA ȘI DIMENSIUNILE MOLECULELOR

Fiecare stare electronică stabilă a moleculei se caracterizează, așa cum am văzut în capitolul precedent (vezi p. 569), printr-o anumită *configurație de echilibru a nucleelor*. Această configurație de echilibru corespunde minimului energiei electronice $\varepsilon_{el}(\rho)$ a moleculei în starea considerată, ca funcție de coordonatele relative ale nucleelor*, și unui anumit nivel electronic $E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_e)$ al moleculei.

Valorile parametrilor configurației de echilibru — ale valorilor de echilibru ale coordonatelor relative — sînt o caracteristică importantă atît a nivelului electronic însuși, cît și a nivelelor de vibrație și rotație corespunzătoare lui. Pentru o poziție relativă dată a nucleelor din moleculă, electronii se mișcă într-un anumit mod și se obține o distribuție corespunzătoare a densității electronice. Vibrațiile nucleelor din moleculă se fac în jurul pozițiilor de echilibru, de aceea nivelele de vibrație și spectrele de vibrație depind esențial de configurația de echilibru. Afară de aceasta, de configurația de echilibru a nucleelor depind în mod direct momentele de inerție ale moleculei și, prin urmare, nivelele de rotație și spectrele de rotație.

Printre toate configurațiile de echilibru posibile pentru o moleculă dată, dintre care fiecare corespunde unui anumit nivel electronic al moleculei, un rol deosebit de important îl joacă proprietățile configurației de echilibru ale moleculei în starea electronică fundamentală. Valoarea $E_{el}^{(fund)} = \mathscr{E}_{el}(\rho_e^{(fund)})$ pentru o asemenea configurație reprezintă valoarea minimă posibilă a energiei moleculei** și corespunde nivelului electronic fundamental. În cele ce urmează vom denumi pur și simplu configurația de echilibru în starea electronică fundamentală configurație de echilibru a moleculei și, în cazul considerării configurațiilor de echilibru pentru stările electronice excitate, vom preciza acest lucru în mod special.

Observăm că parametrii configurațiilor de echilibru pentru stările electronice excitate pot diferi mult de parametrii corespunzători pentru starea

* Prin ρ se înțelege ansamblul $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_k$ al tuturor coordonatelor relative independente.

** Dacă se neglijează energia de zero a oscilațiilor (amănunte vezi la p. 762). Valoarea minimă posibilă se obține prin adăugarea la $E_{el}^{(fund)}$ a acestei energii de zero.

fundamentală. Atunci cînd se vorbește despre valorile de echilibru ale parametrilor care caracterizează molecula fără să se indice în mod special la ce fel de stări electronice se referă parametrii în cauză, se înțeleg totdeauna valorile corespunzătoare stării electronice fundamentale (pentru configurația normală).

Forma și dimensiunile moleculei sînt condiționate de configurația ei de echilibru. După cum se știe, teoria structurii chimice conduce la anumite reprezentări cu privire la o anumită așezare a atomilor în moleculă, așezare care se exprimă cu ajutorul formulelor structurale. Aceste reprezentări se concretizează în teoria fizică a structurii moleculelor, și stereochimia modernă — știința care se ocupă cu structura spațială a combinațiilor chimice — pornește de la un model molecular format din nuclee dispuse într-un anumit mod și electroni care evoluează în jurul acestora, formînd legături chimice de diverse tipuri. Configurația de echilibru reprezintă acea așezare a nucleelor care determină structura spațială a combinațiilor chimice. Orientările legăturilor chimice dintre atomi reprezintă orientările segmentelor care leagă nucleele atomilor respectivi, iar lungimile legăturilor chimice valorile distanțelor de echilibru dintre nuclee. Pentru caracterizarea formei moleculei este foarte comod ca, în conformitate cu reprezentările cu privire la legături chimice orientate (în legătură cu noțiunile teoriei valenței orientate, vezi cap. 26, p. 946), să se indice o dată cu valorile distanțelor de echilibru dintre atomi* și valorile unghiurilor de echilibru dintre legături. De exemplu, pentru molecula de metan CH_4, care are o formă tetraedrică (vezi mai jos fig. 18.3, b, p. 601) se poate indica valoarea ρ_{CH} a patru lungimi egale ale legăturilor C-H și valoarea α_{HCH} a șase unghiuri egale H-C-H dintre legături.

Vorbind despre dimensiunile moleculei, este necesar să se precizeze ce se înțelege prin dimensiuni. Pentru o configurație de echilibru dată, electronii evoluează într-un anumit mod în jurul nucleelor, formînd învelișul electronic al moleculei și dimensiunile totale ale moleculei se determină prin dimensiunile păturilor electronice exterioare. Aceste pături nu au însă granițe nete, ele se pot caracteriza numai printr-o distribuție a densității electronice și la studiul diverselor efecte se pot obține diverse valori pentru dimensiunile moleculelor. În stare de gaz, ciocnirile moleculelor depind de dimensiunile lor, și din datele experimentale, utilizînd formulele teoriei cinetice, se pot găsi secțiunile transversale ale moleculelor. Secțiunile transversale ale moleculelor pot fi de asemenea determinate din studiul împrăștierii pe aceste molecule a unui flux de particule, de exemplu de electroni. Valorile secțiunilor transversale (și razele moleculelor calculate din acestea în ipoteza că moleculele au o formă sferică) se constată a fi diferite atunci cînd ele se calculează pe baza unor date diferite. Dimpotrivă, valorile distanțelor de echilibru dintre nuclee dau o caracteristică perfect determinată a dimensiunilor moleculelor, caracteristică ce nu depinde de metoda de determinare a acestor distanțe și, afară de aceasta, care permite să se vorbească despre dimensiunile moleculelor după diverse direcții. Ținînd seama de distribuția densității electronice în jurul unor nuclee dispuse într-un anumit mod, putem evalua dimensiunile totale ale moleculelor și calcula în principiu secțiunile transversale ale moleculelor pentru diverse procese de ciocniri și procese de împrăștiere. În cele ce urmează, prin dimensiunile moleculelor vom înțelege dimensiunile configurației de echilibru, determinate prin valorile parametrilor lor distanțe și unghiuri de echilibru.

* În cele ce urmează vom vorbi frecvent despre poziția atomilor și despre distanțele dintre atomii din moleculă, înțelegînd prin aceasta poziția nucleelor și distanțele dintre ele.

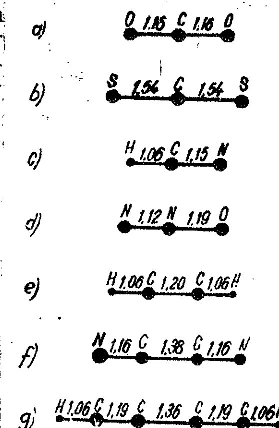


Fig. 18.1. — Molecule liniare: a — bioxid de carbon; b — sulfură de carbon; c — acid cianhidric; d — protoxid de azot; e — acetilenă; f — dician; g — diacetilena.

Legat de diversitatea compoziției și structurii combinațiilor chimice, forma și dimensiunile moleculelor pot fi foarte variate. Moleculele pot fi liniare, plane, neplane; ele pot fi formate din lanțuri atomice neramificate și ramificate, din structuri ciclice ș.a.m.d. În același timp, scheletul moleculei configurația ei de echilibru — poate prezenta grade diferite de flexibilitate și pot exista molecule pentru care anumite părți componente se pot roti cu ușurință față de alte părți componente. Dimensiunile moleculei, în general vorbind, sînt cu atît mai mari, cu cît numărul atomilor din care este formată molecula respectivă este mai mare. Distanțele dintre atomii vecini, legați chimic între ei, sînt de obicei de ordinul a 1—2Å, adică de ordinul a 10^{-8} cm. Cu cît legătura dintre atomi este mai puternică, cu atît de regulă, este mai mică lungimea de echilibru a acestei legături.

Cazul cel mai simplu îl constituie cazul particular al moleculelor *liniare*, din categoria cărora fac parte toate moleculele biatomice, numeroase molecule triatomice, de exemplu CO_2, CS_2, HCN, N_2O, și unele molecule formate dintr-un număr mare de atomi, cum ar fi, de exemplu, C_2H_2, C_2N_2, C_4H_2 (fig. 18.1). Pentru aceste molecule, nucleele sînt dispuse pe o singură dreaptă și configurația de echilibru este perfect determinată prin cunoașterea lungimilor de echilibru ale legăturilor dintre atomii vecini; în cazul moleculei biatomice, această distanță este singura distanță a echilibru ρ_e (vezi p. 564).

Mai complicat este cazul particular al moleculelor *plane neliniare*, ale căror nuclee sînt situate în același plan. Din categoria unor asemenea molecule fac parte toate moleculele triatomice neliniare (în cazul lor poziția a trei nuclee determină poziția planului corespunzător), de exemplu H_2O, H_2S, NO_2, O_3, și o serie de molecule formate din patru, cinci, șase și mai mulți atomi, de exemplu H_2CO, C_2H_4, C_6H_6 (fig. 18.2). Menționăm că molecula de benzen C_6H_6 constituie un exemplu de structură ciclică plană; un asemenea inel plan, format din șase carboni, este denumit frecvent inel benzenic.

Configurația de echilibru poate fi caracterizată prin indicarea lungimilor de echilibru ale legăturilor dintre atomii vecini și a unghiurilor de echilibru dintre legături sau numai prin distanțele dintre atomi. De exemplu, pentru molecula de apă, H_2O, putem da valoarea ρ_{OH} a două lungimi identice de legături O—H și valoarea α_{HOH} a unghiului H—O—H— dintre legături

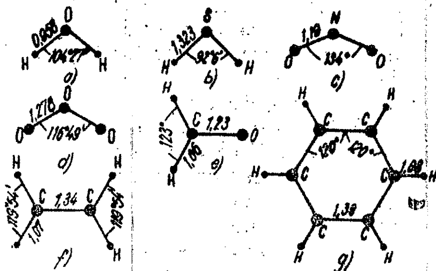


Fig. 18.2. — Molecule plane: *a* — apă; *b* — hidrogen sulfurat; *c* — bioxid de azot; *d* — ozon; *e* — formaldehidă; *f* — etilenă; *g* — benzen.

sau aceeași valoare ρ_{OH} a lungimii legăturilor O—H și valoarea distanței ρ_{HH} dintre atomii de hidrogen. Pentru molecula de etilenă C_2H_4 se poate indica, de exemplu, valoarea ρ_{C-C} a lungimii legăturii C—C, valoarea ρ_{CH} a patru lungimi identice de legături C—H și valoarea α_{HCH} a două unghiuri egale H—C—H $\left(\text{unghiurile C—C—H sînt egale și egale cu } \frac{2\pi - \alpha_{HCH}}{2}\right)$.

Cel mai general este cazul moleculelor *neplane*, ale căror nuclee formează o structură spațială. Majoritatea moleculelor formate din cel puțin patru atomi prezintă configurații de echilibru neplane. În cazul celor mai simple molecule cu patru sau cinci atomi, un atom central este legat cu trei sau patru alți atomi identici, așa cum se întîmplă în cazul moleculelor NH_3 și CH_4, avînd respectiv, forma unei piramide triunghiulare regulate și a unui tetraedru (fig. 18.3). În ultimul caz, atomul tetravalent de carbon formează patru legături simple care creează unghiuri egale între ele, fapt tipic pentru un uriaș număr de combinații organice saturate. Drept exemplu poate servi configurația de echilibru a hidrocarburilor saturate normale (parafine normale) de tipul C_nH_{2n+2}, în care atomii de carbon, legați prin legături simple, formează o linie frîntă plană, iar atomii de hidrogen, legați de cei de carbon, sînt situați în afara planului acestei linii frînte, cu excepția atomilor extremi (fig. 18.4 *a, b, c, d*); fiecare atom C, cu excepția celor extremi din lanț, este legat de doi atomi C și de doi atomi H, iar atomii extremi C sînt legați de un singur atom C și de trei atomi H. În afară de asemenea lanțuri neramificate de atomi de carbon sînt posibile și lanțuri ramificate, de exemplu pentru izomerii hidrocarburilor saturate de tipul C_nH_{2n+2} (fig. 18.4 *e*). Sînt posibile nu numai asemenea lanțuri „deschise" ci și

lanțuri închise, structuri inelare, un exemplu putînd constitui molecula de ciclohexan C_6H_{12} (fig. 18.4 *f*). Ca și în cazul benzenului C_6H_6 avem un inel hexagonal; deosebirea constă numai în aceea că acest inel nu este plan.

O compoziție deosebit de complicată și o mare varietate de forme și dimensiuni prezintă moleculele organice; o serie de exemple de structuri spațiale de acest fel au fost date atunci cînd s-au tratat moleculele liniare, plane și neplane. Forma moleculelor organice depinde foarte mult de felul legăturilor prin care sînt legați atomii de carbon; legături simple (C—C), legături duble (C = C), legături triple (C ≡ C) sau legături de tip intermediar. Un exemplu corespunzător ultimului tip de legătură îl avem realizat în cazul moleculei de

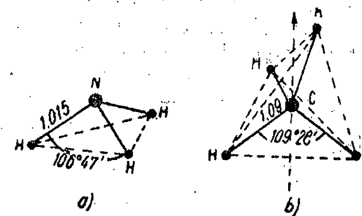


Fig. 18.3. — Molecule piramidale și tetraedrice: *a* — amoniac; *b* — metan.

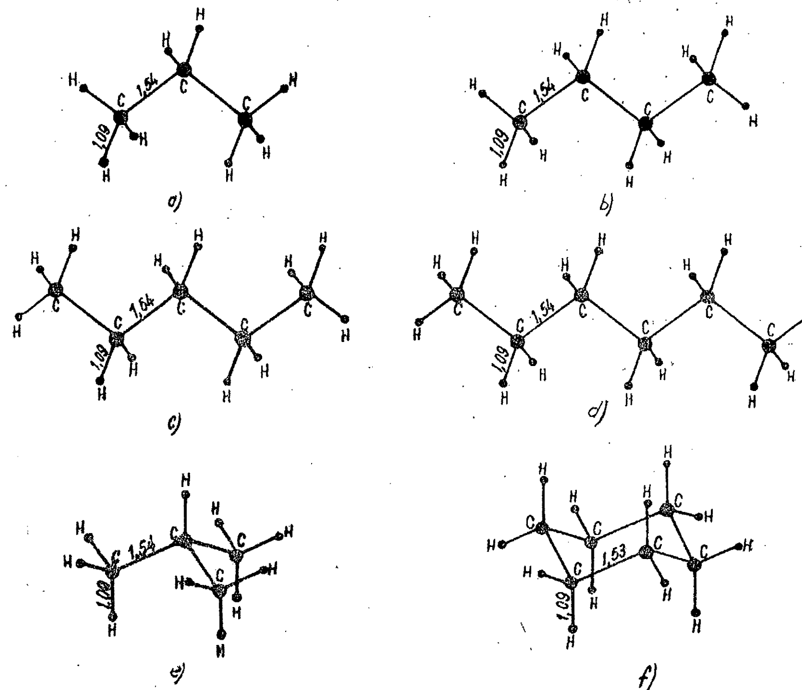


Fig. 18.4. — Moleculele hidrocarburilor saturate: *a* — propan; *b* — butan; *c* — pentan; *d* — hexan; *e* — izobutan; *f* — ciclohexan.

benzen (vezi fig. 18.2 *g*); aceste legături pot fi considerate ca o specie intermediară între legăturile simple și cele duble (vezi cap. 26, p. 964). De tipul legăturilor dintre atomii de carbon depind valorile distanțelor de echilibru și ale unghiurilor de echilibru. Distanța de echilibru ρ_{CC} dintre atomii de carbon se micșorează o dată cu creșterea multiplicității legăturii. Ea este egală aproximativ cu 1,54 Å pentru legătura simplă C—C aproximativ 1,34 Å pentru legătura dublă C = C și aproximativ 1,20 Å pentru legătura triplă C ≡ C; pentru o legătură de tip benzenic se obține $\rho_{CC} \approx 1{,}40$ Å. Pentru un atom de carbon, care poate forma patru legături simple (atît cu atomi de carbon cît și cu alți atomi), aceste legături sînt orientate riguros sau aproximativ după axele unui tetraedru avînd atomul de carbon în centru (vezi fig. 18.3 *b* pentru metan); valoarea unghiului „tetraedric" este de 109°28′. Pentru patru legături riguros identice, așa cum se întîmplă la metan, unghiurile sînt riguros tetraedrice; pentru alte tipuri de legături, ele se apropie mai mult sau mai puțin de valorile unghiurilor tetraedrice. Atomul de carbon, legat printr-o legătură dublă C = C cu alți atomi de carbon, poate forma în același timp două legături simple; toate cele trei legături sînt situate în același plan, formînd unghiuri egale, cu o valoare de aproximativ 120°; în acest caz, molecula poate fi plană. Drept exemplu poate servi molecula de etilenă (vezi fig. 18.2 *f*). Atomii de carbon, legați printr-o legătură triplă C ≡ C cu un alt atom de carbon, pot forma simultan o legătură simplă, situată pe aceeași dreaptă cu legătura triplă. În acest caz, molecula poate fi liniară. Drept exemplu se poate cita molecula de acetilenă C_2H_2 și diacetilenă C_4H_2 (vezi fig. 18.1 *e*, *g*). Pentru inelul benzenic, atomii de carbon, legîndu-se prin două legături intermediare între cele simple și cele duble cu atomii vecini de carbon, formează a treia legătură simplă (cu atomul de hidrogen în cazul benzenului și cu alți atomi în cazul derivaților benzenici). Toate cele trei legături sînt situate în același plan, formînd unghiuri egale avînd valoarea 120°.

Fig. 18.5. — Molecula etanului.

O particularitate importantă a legăturilor simple C-C constă în aceea că părțile moleculei legate printr-o legătură simplă, de exemplu grupele CH_3 din cazul cel mai simplu al moleculei de etan C_2H_6 (fig. 18.5), se pot roti relativ ușor în jurul direcției acestei legături. Energia electronică a moleculei este o funcție de unghiul rotației relative χ a părților moleculei în jurul direcției legăturii C-C și joacă rolul de energie potențială pentru *rotația internă* în jurul acestei direcții:

$$\varepsilon_{el}(\chi) = U(\chi). \tag{18.1}$$

Un caz — limită îl constituie cazul *rotației libere*, cînd $U(\chi)$ = const. În cazul în care există forțe care împiedică o asemenea rotație internă liberă ea este frînată. Funcția $U(\chi)$ depinde de χ și are maxime și minime (fig. 18.6). Fiecărui minim posibil îi corespunde un anumit *izomer de rotație*. În cazul în care energia rotației interne este mai mică decît *înălțimile barierelor de potențial* care separă minimele de energie potențială, în jurul acestor

minime au loc rotații cînd într-o parte, cînd în cealaltă, *oscilații de torsiune* în jurul pozițiilor de echilibru $U(\chi_{min})$, unde χ_{min} sînt valorile lui χ corespunzătoare minimelor. În cazul în care energia rotației interne este mai mare decît înălțimile barierelor de potențial, rotația se face într-un singur

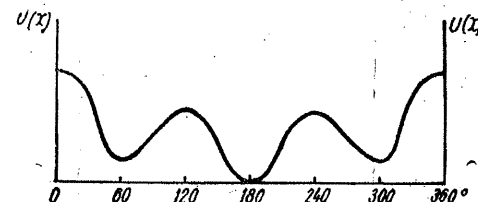


Fig. 18.6. — Energia potențială a moleculei pentru rotația internă.

sens, însă cu o viteză liniară variabilă. În cazul-limită al unor energii foarte mari ale rotației interne, rotația poate fi considerată liberă*.

Fiecare izomer de rotație se caracterizează prin configurația sa de echilibru. Se pune atunci întrebarea care sînt aceste configurații. În cazul grupelor tetraedrice, legate printr-o legătură simplă C-C, ne putem aștepta bazîndu-ne pe considerațiuni generale de simetrie, că se realizează fie o *configurație cis* (fig. 18.7 *a*), fie o *configurație trans* (fig. 18.7 b). Pentru prima din acestea tetraedrele sînt așezate unul sub celălalt, pentru cea de-a doua ele sînt rotite cu un unghi de 60°. În ambele cazuri avem cîte două legături C-H, formate de atomii de carbon și situate în același plan; în primul caz însă acestea sînt așezate de o parte a legăturii (în poziție *cis*, fig. 18.7 *c*), în cel de-al doilea caz, de părți diferite (în poziție *trans*, fig. 18.7 *d*).

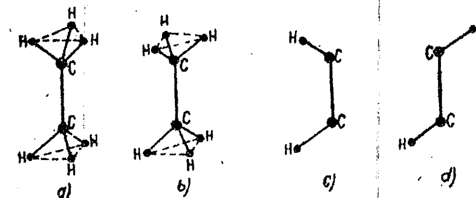


Fig. 18.7. — Așezarea relativă a grupelor tetraedrice; *a* — configurație cis; *b* — configurație trans; *c* — poziție cis; *d* — poziție trans.

Pentru etan și hidrocarburi saturate mai complicate (ca și pentru numeroși compuși substituiți ai acestora) se realizează configurații *trans*. Aceasta corespunde faptului că atomii cu care sînt legați atomii de carbon se resping și tind să se așeze la distanțele maxime posibile (vezi fig. 18.7 *b*, d

* Amănunte cu privire la rotația internă vezi în cap. 21. p. 764

și fig. 18.7 *a*, *c*). Poziția *trans* a legăturilor este cea care conduce la formarea unui lanț frînt plan pentru hidrocarburile saturate.

Valorile numerice ale parametrilor care caracterizează configurația de echilibru a moleculei — distanțele și unghiurile de echilibru — pot fi găsite experimental prin metodele de difracție a radiației Röntgen, a electronilor și neutronilor (nu ne vom opri asupra acestor metode (vezi [77])) și prin metode spectroscopice, care vor fi descrise în cele ce urmează (vezi mai ales cap. 19, p. 665). În fig. 18.1 — 18.5 sînt indicate valorile distanțelor de echilibru (în A) și ale unghiurilor de echilibru pentru moleculele respective.

§ 18.2. PROPRIETĂȚILE DE SIMETRIE ALE CONFIGURAȚIEI DE ECHILIBRU ȘI GRUPURILE PUNCTUALE DE SIMETRIE

În toate exemplele de molecule concrete, analizate în paragraful precedent, configurațiile de echilibru prezintă o simetrie sau alta (vezi fig. 18.1 — 18.5). Astfel axa oricărei molecule liniare este o axă de simetrie C_∞ de ordin infinit, toate moleculele plane au un plan de simetrie σ, planul moleculei: molecula neplană NH_3 are o axă de simetrie C_3 de ordinul trei și prezintă o simetrie înaltă, corespunzătoare piramidei triunghiulare regulate, iar molecula neplană CH_4 are patru axe de simetrie de ordinul trei (care trec prin cele patru legături C-H) și prezintă o simetrie și mai înaltă, tetraedrică. Chiar atunci cînd configurația de echilibru a moleculei luată în ansamblu nu se bucură de simetrie, anumite părți ale moleculei pot fi aproximativ simetrice: pot prezenta o *simetrie aproximativă*. Drept exemplu pot servi grupele CH_2 și CH_3, care intră în constituția moleculelor organice; radicalul CH_2 are forma unui triunghi isoscel, iar radicalul CH_3 are forma unei piramide triunghiulare regulate (fig. 18.8); aceste grupe își păstrează aproximativ forma și într-o moleculă complicată, atunci cînd molecula în ansamblu nu prezintă o simetrie riguroasă.

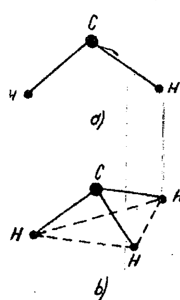


Fig. 18.8. — Simetria grupei CH_2 (a) și CH_3 (b).

Existența unei anumite simetrii la configurația de echilibru a moleculei determină în mare măsură proprietățile de simetrie ale stărilor acestei molecule, în particular simetria oscilațiilor moleculelor și simetria distribuției densității electronice. Clasificarea după tipurile de simetrie, degenerate și nedegenerate (vezi p. 76), a nivelelor de vibrație și electronice ale moleculelor se obține perfect analog și este în întregime determinată de simetria configurației de echilibru. Prin simetria moleculei se obișnuiește să se înțeleagă tocmai simetria configurației ei de echilibru în starea fundamentală, de aceea în viitor vom vorbi despre simetria moleculei în acest sens.

Trebuie menționat că, de regulă, simetria configurației de echilibru pentru diversele stări electronice ale unei molecule date este aceeași, adică

cu ocazia excitării se modifică numai valorile numerice ale parametrilor care determină configurația de echilibru.

Simetria moleculei se caracterizează prin apartenența ei la un anumit grup punctual de simetrie (vezi p. 83). Cu ocazia operațiilor de simetrie ale grupului punctual dat — rotații și oglindiri —, configurația de echilibru a moleculei considerate se transformă în ea însăși; drept exemplu pot servi moleculele reprezentate în figura 18.1—18.5 și care au axe și plane de simetrie. Este esențial că numeroase molecule prezintă în același timp o serie de axe de simetrie și de plane de simetrie în anumite combinații; în asemenea cazuri avem de-a face cu proprietăți de simetrie compuse. Să analizăm mai în amănunt drept cazuri tipice moleculele de apă H_2O, amoniac NH_3 și benzen C_6H_6.

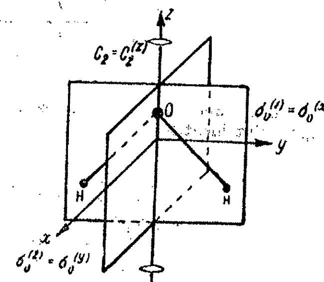


Fig. 18.9. — Simetria moleculei de apă.

Pentru H_2O (fig. 18.9), configurația de echilibru se transformă în ea însăși cu ocazia oglindirii în planul moleculei $\sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(x)}$, cu ocazia rotirii cu 180° în jurul axei de ordinul doi $C_2 = C_2^{(z)}$ și cu ocazia oglindirii în planul $\sigma_v^{(2)} = \sigma_v^{(y)}$. Axa C_2 și planele $\sigma_v^{(1)}$ și $\sigma_v^{(2)}$, perpendiculare între ele și care trec prin ea, reprezintă *elementele de simetrie*. Acestora le corespund operațiile de simetrie C_2 — rotația cu 180° în jurul axei C_2, $\sigma_v^{(1)}$ și $\sigma_v^{(2)}$ — oglindirile în planele $\sigma_v^{(1)}$ și $\sigma_v^{(2)}$. În cazul dat, repetarea fiecărei operații de două ori dă operația identică C_1 (elementul-unitate al grupului, vezi p. 79).

$$C_2^2 = \sigma_v^{(1)2} = \sigma_v^{(2)2} = C_1. \qquad (18.2)$$

Grupul punctual este format din patru operații de simetrie

$$C_1,\ C_2,\ \sigma_v^{(1)},\ \sigma_v^{(2)}. \qquad (18.3)$$

Acest grup de ordinul patru se notează de obicei cu simbolul C_{2v} (indicele v indică existența planelor de simetrie care trec prin axă, plane verticale). Se poate verifica cu ușurință că produsul a două operații diferite de operația identică dă o a treia operație:

$$C_2\sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(1)}C_2 = \sigma_v^{(2)};\ C_2\sigma_v^{(2)} = \sigma_v^{(2)}C_2 = \sigma_v^{(1)};\ \sigma_v^{(1)}\sigma_v^{(2)} = \sigma_v^{(2)}\sigma_v^{(1)} = C_2. \qquad (18.4)$$

Acest rezultat se obține cu ușurință prin metoda utilizată în § 3.2 (p. 83), urmărind transformarea a trei vectori 1, 2, 3, perpendiculari între ei (fig. 18.10). Cu ocazia oglindirii în planul $\sigma_v^{(1)}$, vectorul 1 își schimbă orientarea, iar cu ocazia rotației consecutive C_2 își schimbă orientarea vectorii 1 și 2; drept rezultat obținem o oglindire în planul $\sigma_v^{(2)}$. În felul acesta, $C_2\sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(2)}$; în mod analog se deduc toate celelalte relații.

Menționăm că regulile de înmulțire (18.2), (18.4) a operațiilor de simetrie, adică a elementelor grupului, sînt perfect analoge regulilor de înmulțire (3.29) ale grupului de rotație în jurul a trei axe perpendiculare între ele (grupul D_2). În ambele cazuri, aceste reguli pot fi scrise sub

forma unei *tabele de grup* ($a = C_2$, $b = \sigma_v^{(1)}$, $c = \sigma_v^{(2)}$, $e = C_1$ și, respectiv, $a = C_2^{(x)}$, $b = C_2^{(y)}$, $c = C_2^{(z)}$, $e = C_1$)

	e	a	b	c
e	e	a	b	c
a	a	e	c	b
b	b	c	e	a
c	c	b	a	l

(18.5)

Din punct de vedere al teoriei abstracte a grupurilor (vezi nota de la p. 85), ambele grupuri sînt identice.

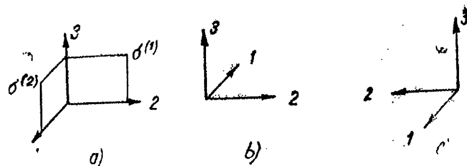


Fig. 18.10. — Transformarea a trei vectori perpendiculari între ei: *a* — orientare inițială; *b* — acțiunea oglindirii $\sigma_v^{(1)}$; *c* — acțiunea ulterioară a rotației C_2.

Grupul considerat C_2 este abelian: produsul operațiilor nu depinde de ordinea de înmulțire a acestor operații.

Este esențial că comportarea configurației de echilibru față de diversele operații ale grupului este diferită. Cu ocazia oglindirii $\sigma_v^{(1)}$ în planul moleculei, toți atomii rămîn pe loc și fiecare dintre cele două distanțe O—H se transformă în ea însăși. Cu ocazia rotației C_2 și a oglindirii $\sigma_v^{(2)}$ într-un plan perpendicular pe planul moleculei, atomii $H^{(1)}$ și $H^{(2)}$ își schimbă locurile, iar atomul O rămîne pe loc: în mod corespunzător, distanțele O—$H^{(1)}$ și O—$H^{(2)}$ se transformă una într-alta, iar unghiul $H^{(1)}$ — O — — $H^{(2)}$ și distanța $H^{(1)}$ — $H^{(2)}$ se transformă identic. Atomii care-și schimbă locurile ca urmare a oglindirilor și rotațiilor se numesc *echivalenți*; o terminologie analogă se utilizează și pentru distanțe și unghiuri. În cazul de față avem doi atomi de hidrogen echivalenți, $H^{(1)}$ și $H^{(2)}$, două distanțe echivalente O—H: O—$H^{(1)}$ și O—$H^{(2)}$ (două legături echivalente). Noțiunile de atomi echivalenți și distanțe și unghiuri echivalente sînt deosebit de utile la analiza proprietăților stărilor moleculelor.

Concomitent cu simetria moleculei se poate vorbi și despre o simetrie proprie a atomilor, cum și despre o simetrie proprie a diverselor distanțe (sau legături) și unghiuri. Prin *simetrie proprie* se înțelege ansamblul operațiilor de simetrie care transformă identic (și nu unul într-altul) atomul dat, distanța dată sau unghiul dat. În cazul moleculei de apă, atomul O și unghiul H—O—H se transformă identic după oricare dintre operațiile C_2 $\sigma_v^{(1)}$ $\sigma_v^{(2)}$ și C_1 și prezintă aceeași simetrie ca și molecula luată ca întreg: simetria proprie coincide cu simetria moleculei. Atomii $H^{(1)}$ și $H^{(2)}$ și distanțele (legăturile) O—$H^{(1)}$ și O—$H^{(2)}$ se transformă identic prin operațiile $\sigma_v^{(1)}$ și C_1, care constituie un grup punctual al oglindirilor într-un plan, grup format numai din două operații (grupul C_S) și care reprezintă un subgrup al grupului (18.3): (grupul C_{2v}).

Numărul mărimilor echivalente de acest gen este egal cu raportul dintre ordinul h al grupului punctual al moleculei și h_{propr} al grupului punctual care determină simetria proprie:

$$\nu = \frac{h}{h_{propr}}. \tag{18.6}$$

Pentru atomii H și pentru legăturile O—H din molecula H_2O, $\nu = \frac{h}{h_{propr}} = \frac{4}{2} = 2$.

Pentru NH_3 (fig. 18.11), configurația de echilibru se transformă identic prin rotațiile C_3 (cu 120°) și $C_3^2 = C_3^{-1}$ (cu 240°, adică cu — 120°) în jurul axei de simetrie de ordinul trei C_3 și prin oglindiri în trei plane $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$ și σ_v^{3} care trec prin axa C_3. Elementele de simetrie sînt axa C_3, căreia îi corespund două operații de simetrie C_3 și C_3^2 și trei plane de simetrie $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$ și σ_v^{3}. Grupul punctual este format din șase operații de simetrie:

$$C_1,\ C_3,\ C_3^2 = C_3^{-1},\ \sigma_v^{(1)},\ \sigma_v^{(2)},\ \sigma_v^{(3)}. \tag{18.7}$$

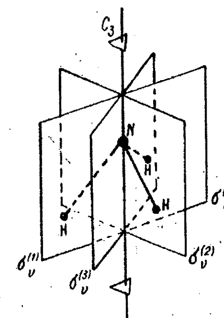


Fig. 18.11. — Simetria moleculei NH_3.

Acest grup de ordinul șase se notează cu simbolul C_{3v}. Regulile de înmulțire ale operațiilor de simetrie sînt mai complicate decît în cazul grupului C_{2v} (vezi (18.4)). În afara relațiilor

$$C_3 \cdot C_3^{-1} = C_3^{-1} \cdot C_3 = C_1,\ \sigma_v^{(1)2} = \sigma_a^{(2)2} = \sigma_v^{(3)2} = C_1 \tag{18.8}$$

avem regulile de înmulțire ale operațiilor de rotire și oglindire

$$\left.\begin{aligned} &\sigma^{(3)} = C_3\,\sigma^{(1)}, \quad \sigma^{(1)} = C_3\,\sigma^{(2)}, \quad \sigma^{(2)} = C_3\,\sigma^{(3)},\\ &\sigma^{(2)} = C_3^{-1}\,\sigma^{(1)},\ \sigma^{(3)} = C_3^{-1}\,\sigma^{(2)},\ \sigma^{(1)} = C_3^{-1}\,\sigma^{(3)},\\ &\sigma^{(2)} = \sigma^{(1)}\,C_3, \quad \sigma^{(3)} = \sigma^{(2)}\,C_3, \quad \sigma^{(1)} = \sigma^{(3)}\,C_3,\\ &\sigma^{(3)} = \sigma^{(1)}\,C_3^{(-1)}, \sigma^{(1)} = \sigma^{(2)}\,C_3^{-1}, \sigma^{(2)} = \sigma^{(3)}C_3^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{18.9}$$

și regulile de înmulțire a două operații diferite de oglindire

$$\left.\begin{aligned} C_3 &= \sigma^{(1)}\,\sigma^{(2)} = \sigma^{(2)}\,\sigma^{(3)} = \sigma^{(3)}\,\sigma^{(1)},\\ C_3^{-1} &= \sigma^{(2)}\,\sigma^{(1)} = \sigma^{(3)}\,\sigma^{(2)} = \sigma^{(1)}\,\sigma^{(3)}. \end{aligned}\right\} \tag{18.10}$$

Așa cum arată (18.9) și (18.10), rezultatul înmulțirii depinde de ordinea de aplicare a operațiilor de simetrie, prin urmare, spre deosebire de grupul C_{2v}, grupul C_{3v} este un grup neabelian.

Regulile de înmulțire ale operațiilor grupului se obțin cu ușurință prin considerarea comportării moleculei NH_3 față de două operații de simetrie consecutive. De exemplu, ca urmare a oglindirii în planul $\sigma_v^{(1)}$, atomul $H^{(2)}$ ocupă locul atomului $H^{(3)}$, iar după o oglindire următoare în planul $\sigma_v^{(2)}$, atomul $H^{(2)}$ ocupă locul atomului $H^{(1)}$ și se obține, în locul vechii așezări a atomilor $H^{(1)}$, $H^{(2)}$, $H^{(3)}$, așezarea lor nouă $H^{(2)}$, $H^{(3)}$, $H^{(1)}$, corespunzătoare rotației moleculei

$C_3^2 = C_3^{-1}$ (fig. 18.12). Tabela de grup pentru grupul C_{3v} este de forma ($a = C_3$, $b = C_3^{-1}$, $c = \sigma_v^{(1)}$, $d = \sigma_v^{(2)}$, $f = \sigma_v^{(3)}$, $e = C_1$)

	e	*a*	*b*	*c*	*d*	*f*
e	*e*	*a*	*b*	*c*	*d*	*f*
a	*a*	*b*	*e*	*f*	*c*	*d*
b	*b*	*e*	*a*	*d*	*f*	*c*
c	*c*	*d*	*f*	*e*	*a*	*b*
d	*d*	*f*	*c*	*b*	*e*	*a*
f	*f*	*c*	*d*	*a*	*b*	*e*

(18.11)

Ca şi în cazul moleculei H_2O, configuraţia de echilibru a moleculei NH_3 se comportă în mod diferit faţă de diversele operaţii. Ca urmare a rotaţiilor C_3 şi C_3^{-1}, toţi cei trei atomi H se permută ciclic, de exemplu după o rotaţie C_3 $H^{(1)}$ ocupă locul lui $H^{(2)}$, $H^{(2)}$ ocupă locul lui $H^{(3)}$ şi $H^{(3)}$ locul lui $H^{(1)}$; în mod analog se comportă cele trei distanţe N—H şi cele trei unghiuri H—N—H. Ca urmare a oglindirilor, unul dintre atomii H rămîne pe loc, iar ceilalţi doi îşi schimbă locurile. Avem trei atomi echivalenţi H, trei distanţe (legături) echivalente N—H şi trei unghiuri echivalente H—N—H. Atomul N rămîne pe loc la toate operaţiile de simetrie ale grupului.

Pentru atomul N, simetria proprie coincide cu simetria moleculei. Pentru atomii H, care se transformă identic cu urmare a oglindirilor faţă de unul dintre planele de simetrie, simetria proprie este simetria grupului C_S de oglindiri în plan. În conformitate cu (18.6), numărul mărimilor echivalente în aceste cazuri este $r = \frac{h}{h_{propr}} = \frac{6}{2} = 3$ (ordinul h al grupului C_{3v} este egal cu 6, iar ordinul h_{propr} al grupului C_S este egal cu 2).

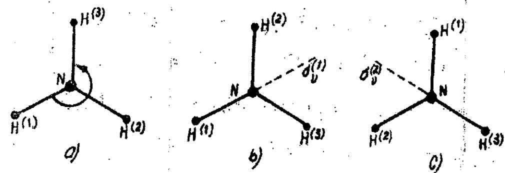


Fig. 18.12. — Comportarea moleculei NH_3 faţă de operaţiile de simetrie: *a* — configuraţie iniţială; *b* — acţiunea oglindirii $\sigma_v^{(1)}$; *c* — acţiunea oglindirii ulterioare $\sigma_v^{(2)}$.

Pentru C_6H_6 (fig. 18.13), configuraţia de echilibru cere o simetrie mult mai înaltă decît pentru H_2O şi NH_3. În afară de axa de simetrie de ordinul şase, C_6 molecula prezintă un centru de simetrie *i*; cu ocazia operaţiilor de oglindire în acest centru (în cazul inversiunii), atomii, aşezaţi simetric la distanţe egale faţă de centru, îşi schimbă dôi cîte doi locurile (atomii $C^{(1)}$ şi $C^{(4)}$, $C^{(2)}$ şi $C^{(5)}$ ş.a.m.d.). Molecula are o serie de alte ele-

mente de simetrie: un plan orizontal de simetrie (planul moleculei), σ_h perpendicular pe axa C_6, şase plane de simetrie verticale care trec prin această axă, şase axe orizontale de simetrie de ordinul doi, situate la intersecţiile planelor verticale cu planul orizontal (în figură este arătată numai o parte din elementele de simetrie). Numărul total al operaţiilor de simetrie,

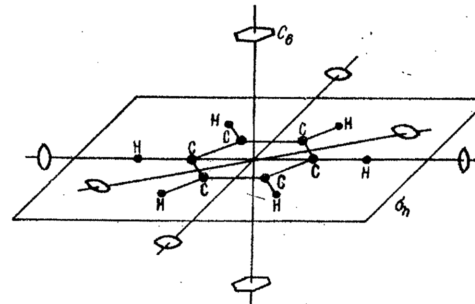


Fig. 18.13. — Simetria moleculei de benzen C_6H_6.

aşa cum se poate uşor arăta, este 24 (vezi mai jos p. 619). Grupul punctual corespunzător se notează cu simbolul D_{6h} *. Grupurile C_{2v} şi C_{3h}, analizate mai sus, reprezintă subgrupuri ale acestui grup.

În cazul moleculei C_6H_6 sînt echivalenţi toţi cei şase atomi *C* şi toţi cei şase atomi H. În mod corespunzător avem şase legături echivalente C — C şi şase legături echivalente C—H. De asemenea echivalente sînt şase unghiuri C—C—C (unghiurile hexagonului regulat, format de atomii de C) şi douăsprezece unghiuri C—C—H.

Simetria proprie a atomilor C şi a atomilor H, a legăturilor C—C şi C—H şi a unghiurilor C—C—C, aşa cum se poate uşor vedea, este C_{2v}. De exemplu, legătura C—H se transformă identic cu ocazia unei rotaţii în jurul axei C_2 care trece prin ea, cum şi în cazul unor oglindiri în plane orizontal şi vertical care trec prin axă, adică în cazul unor operaţii care împreună cu operaţia identică formează grupul C_{2v} (vezi 18.3); faptul că axa C_2 este aşezată orizontal şi nu vertical nu prezintă, evident, nici o importanţă). Numărul mărimilor echivalente este $r = \frac{h}{h_{propr}} = \frac{24}{4} = 6$. Pentru unghiurile C—C—H, simetria proprie este C_S (ele rămîn neschimbate numai ca urmare a oglindirii în planul moleculei σ_h) şi $r = \frac{h}{h_{propr}} = \frac{24}{2} = 12$.

În toate exemplele analizate am avut de-a face cu configuraţii de echilibru ale moleculelor care prezintă o serie de elemente de simetrie: axe de simetrie, plane de simetrie şi centru de simetrie. Ansamblul operaţiilor de simetrie corespunzătoare acestor elemente de simetrie, luate într-o anumită combinaţie, formează grupul punctual căruia îi aparţine molecula considerată. Pentru un anumit grup punctual se obţin anumite tipuri

* În legătură cu notaţia *D* vezi p. 612.

bine determinate de simetrie ale stărilor moleculei corespunzătoare. Din punctul de vedere al tipurilor posibile de simetrie, nedegenerate și degenerate, este rațional ca toate grupurile punctuale să fie împărțite în trei feluri de grupuri:

— grupuri cu o simetrie joasă, corespunzătoare moleculelor cu axe de simetrie de ordin cel mult 2;

— grupuri de simetrie medie, corespunzătoare moleculelor cu o axă preferențială de simetrie de ordin $n \geqslant 3$;

— grupuri de simetrie înaltă, corespunzătoare moleculelor cu cîteva axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$.

Pentru grupurile cu simetrie joasă se obțin numai tipuri de simetrie nedegenerată, pentru grupuri de simetrie medie sînt posibile de asemenea tipuri de simetrie dublu degenerate, iar pentru grupurile cu simetrie înaltă sînt posibile și tipurile de simetrie cu un grad de degenerescență mai mare de doi.

Această clasificare în grupuri, de altfel în acord cu clasificarea stărilor moleculelor după tipurile de simetrie degenerate și nedegenerate, este foarte importantă la analiza nivelelor de vibrație și electronice ale moleculelor. În același timp, moleculele care aparțin unor grupuri diferite se deosebesc esențial și în ceea ce privește nivelele lor de rotație (molecule de tip giroscop sferic, giroscop simetric și giroscop asimetric, vezi cap. 19, p. 637). Ele se deosebesc de asemenea și după aspectul tensorului de polarizabilitate (vezi § 18.6, p. 360).

În § 18.3, 18.4 și 18. 5 sînt analizate rînd pe rînd grupurile de simetrie joasă, medie și înaltă, iar în § 18.6 se trag unele concluzii generale. Trebuie menționat că, după simetria lor, cristalele aparțin acelorași grupuri punctuale ca și moleculele. Avem de asemenea un sistem de puncte care se transformă identic în urma aplicării operațiilor grupului punctual. Deosebirea constă în aceea că cristalele au, în afară de simetria față de operațiile grupului punctual — rotații și oglindiri —, și o simetrie *de translație*, (*de transport*), legată de faptul că cristalul (privit ca o rețea infinită) se transformă identic ca urmare a operațiilor de translație cu distanțe egale cu multipli ai constantei rețelei. În cazul operațiilor de translație nu există puncte care-și păstrează poziția în spațiu. La luarea în considerare a simetriei de translație, la cristale se constată a fi posibile numai o parte din grupurile punctuale, și anume acelea care nu conțin axe de simetrie de ordinul $n = 5$ și $n < 7$. În felul acesta rămîn grupurile care conțin axe de simetrie de ordinul $n = 2, 3, 4$ și 6 (de asemenea și cele care nu conțin axe de simetrie). În total, pentru cristale se obțin 32 de grupuri punctuale de simetrie (32 de clase cristaline), care se pot împărți în șase sisteme cristaline: triclinic, monoclinic, rombic, tetragonal, hexagonal și cubic.

Din punctul de vedere al simetriei proprii a nodurilor rețelei spațiale, cristalele se împart în șapte singonii, corespunzătoare univoc sistemelor cristaline, cu excepția singoniilor hexagonală și trigonală, corespunzătoare sistemului cristalin hexagonal [148]. Împărțirea singoniilor în singonii *inferioare* — triclinică, monoclinică și rombică —, *medii* — trigonală, tetragonală și hexagonală — și superioară — cubică — coincide cu împărțirea grupurilor punctuale în grupuri de simetrie joasă, simetrie medie și simetrie înaltă.

§ 18.3. GRUPURILE PUNCTUALE DE SIMETRIE JOASĂ

Grupurile punctuale de simetrie joasă sînt acele grupuri care nu conțin operații de rotație în jurul axelor de ordin $n \geqslant 3$; din această categorie fac parte moleculele care nu prezintă asemenea axe de simetrie. În cazurile considerate, elementele de simetrie posibile sînt axele de simetrie de ordinul doi, planele de simetrie și centrul de simetrie. Toate operațiile de simetrie corespunzătoare — rotațiile C_2 în jurul axelor de ordinul doi, oglindirile σ în planele de simetrie și inversiunea i — dau cu ocazia repetării lor operația identică C_1

$$C_2^2 = \sigma^2 = i^2 = C_1. \tag{18.12}$$

În cazul în care există un singur element de simetrie, obținem grupuri de ordinul doi, formate din două operații (vezi p. 86):

grupul C_2 al rotațiilor cu 180° în jurul axei de simetrie de ordinul doi, format din operațiile C_1 și C_2;

grupul C_s al oglindirilor în planul de simetrie, format din operațiile C_1 și σ,

grupul C_i al oglindirilor în centrul de simetrie, format din operațiile C_1 și i.

Combinarea a două elemente de simetrie conduce la apariția celui de-al treilea și se obțin grupuri de ordinul patru, formate din trei operații de simetrie corespunzătoare și din operația identică. Aceste grupuri pot fi formate cel mai rațional pornind de la o singură axă de simetrie C_2 de ordinul doi și adăugînd un alt element de simetrie.

Adăogînd la C_2 planul σ_v care trece prin axă, apare un al doilea plan, perpendicular pe primul, care de asemenea trece prin axă; obținem *grupul* C_{2v}, analizat în paragraful precedent, format din operațiile de simetrie (18.3), ale căror combinări sînt determinate de formulele (18.4) (fig. 18.14*a*).

Adăugînd la C_2 planul σ_h perpendicular pe această axă (fig. 18.14*b*), apare centrul de simetrie i; obținem *grupul* C_{2h}, format din operația identică C_1 și operațiile de simetrie C_2, σ_h și i, dintre care două o determină pe cea de-a treia, analog cu relațiile (18.4).

Într-adevăr, cu ocazia rotației C_2 în jurul axei z se schimbă sensul pe axele x și y, iar cu ocazia oglindirii σ_h în planul xy perpendicular pe axa z, se schimbă sensul pe axa z și, ca urmare, se schimbă sensul pe toate cele trei axe x, y și z, adică se obține inversiunea i, $i = \sigma_h C_2 = C_2 \sigma_h$ ș.a.m.d.

Același grup se obține dacă la axa C_2 adăugăm centrul de simetrie i (de asemenea prin combinarea oglindirilor σ cu i).

Dacă la C_2 se adaugă o axă perpendiculară pe ea, de asemenea de ordinul doi, apare și cea de-a treia axă de ordinul doi, perpendiculară pe primele două axe. Se obține un ansamblu de trei axe de ordinul doi, perpendiculare între ele (fig. 18.14 *c*), care pot fi notate cu $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$. Grupul respectiv este format din operațiile C_1, $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$ și a fost deja analizat în cap. 3 (p. 82 și p. 89). Acest grup se notează de obicei cu D_2 sau V.

El constituie o reprezentare a grupurilor diedrului, care, în formă generală, vor fi analizate mai jos (vezi p. 618) și care se obțin prin adăugare la axa C_n a unei axe de ordinul doi perpendiculară pe ea; de aici rezultă notația D. Notația V provine de la denumirea germană a acestui grup, *Vierergruppe* (grupul patru).

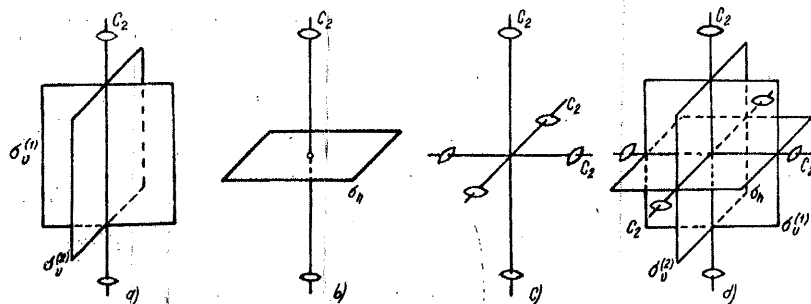


Fig. 18.14. — Grupuri cu axe de simetrie de ordinul al doilea; a — grupul C_{2v}; b — grupul C_{2h}; c — grupul D_2; d — grupul D_{2h}.

Caracteristic pentru grupul D_2 este faptul că el conține trei operații de simetrie de același fel, în timp ce grupul C_{2v} conține numai două operații de simetrie de același fel (două oglindiri în plan), iar pentru grupul C_{2h} toate operațiile de simetrie (C_2, σ_h și i) sînt diferite. Pentru grupurile C_{2v} și C_{2h}, axa C_2 este o axă preferențială, iar pentru grupul D_2 nu avem o axă preferențială și, comparîndu-l pe acesta din urmă cu grupurile C_{2v} și C_{2h}, putem lua oricare dintre cele trei axe drept axă inițială.*

Cu grupurile de ordinul patru analizate se epuizează grupurile care se obțin prin combinarea două cîte două a operațiilor de simetrie de tipul C_2, σ și i. În felul acesta, alături de trei grupuri de ordinul doi C_2, C_s și C_i, avem trei grupuri de ordinul patru: C_{2v}, C_{2h}, și D_2. Adăugînd combinației de două elemente de simetrie independente încă un element de simetrie independent, apar și alte elemente de simetrie posibile, cum ar fi trei axe de ordinul doi perpendiculare între ele, trei plane perpendiculare între ele și care trec prin axe, și centrul de simetrie (fig. 18.14 d). Acestei situații îi corespunde un grup de ordinul opt, care reprezintă ansamblul operațiilor**

$$C_1,\ C_2^{(x)},\ C_2^{(y)},\ C_2^{(z)},\ \sigma^{(x)},\ \sigma^{(y)},\ \sigma^{(z)},\ i. \qquad (18.13)$$

Acest grup se notează de obicei cu D_{2h} sau V_h, deoarece el poate fi obținut prin adăugare la rotațiile în jurul a trei axe de ordinul doi, perpendiculare între ele, a oglindirii într-un plan perpendicular pe una dintre aceste axe

* Toate cele trei grupuri de ordinul patru, C_{2v}, C_{2h} și D_2 au o aceeași structură, determinată de tabela de grup (18.5) (pentru grupul C_{2h} se poate lua $a = C_2^z$, $b = \sigma_h$, $c = i$, $e = C_1$, vezi pag. 606).

** $\sigma^{(x)}, \sigma^{(y)}, \sigma^{(z)}$ sînt operații de oglindire în plane perpendiculare pe axele x, y, z.

și care trece prin celelalte două axe (în planul orizontal σ_h dacă axa inițială se alege verticală). Grupul D_{2h} include ca un subgrup toate grupurile analizate în acest paragraf și reprezintă grupul punctual cel mai general care nu conține operații de rotație în jurul unor axe de ordin $n \geqslant 3$.

Pentru toate operațiile grupului D_{2h} sînt valabile relațiile (18.12); rezultatul repetării oricărei operații constituie o operație identică. Produsul a două operații diferite (neegale cu C_1) dă o a treia operație (de asemenea neegală cu C_1), care poate fi găsit cu ușurință prin raționamente intuitive. Produsul a două operații oarecare nu depinde de ordinea lor și grupul D_{2h} este abelian, ca și toate subgrupurile sale. Tocmai aceasta conduce la faptul că, în cazul moleculelor care nu conțin axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$ și care aparțin grupurilor celor mai simple considerate, sînt posibile numai tipuri nedegenerate de simetrie (vezi p 85).

Tabela de grup pentru grupul D_{2h} este de forma

	C_1	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$	$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(z)}$	i
C_1	C_1	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$	$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(z)}$	i
$C_2^{(x)}$	$C_2^{(x)}$	C_1	$C_2^{(z)}$	$C_2^{(y)}$	i	$\sigma^{(z)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(x)}$
$C_2^{(y)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$	C_1	$C_2^{(x)}$	$\sigma^{(z)}$	i	$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(y)}$
$C_2^{(z)}$	$C_2^{(z)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(x)}$	C_1	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(x)}$	i	$\sigma^{(z)}$
$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(x)}$	i	$\sigma^{(z)}$	$\sigma^{(y)}$	C_1	$C_2^{(z)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(x)}$
$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(z)}$	i	$\sigma^{(x)}$	$C_2^{(z)}$	C_1	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$
$\sigma^{(z)}$	$\sigma^{(z)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(x)}$	i	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(x)}$	C_1	$C_2^{(z)}$
i	i	$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(z)}$	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$	C_1

(18.14)

Din această tabelă pot fi obținute ca niște cazuri particulare tabelele de grup pentru grupurile de ordinul patru și doi, care sînt subgrupuri ale grupului D_{2h}.

Dacă luăm în considerare și grupul de ordinul unu C_1, format din operația identică și care corespunde lipsei de simetrie, avem în total opt grupuri simple:

$$\underbrace{C_1}_{\text{de ordinul unu}} \quad \underbrace{C_2,\ C_s,\ C_i,}_{\text{de ordinul doi}} \quad \underbrace{C_{2v}, C_{2h}, D_2 = V}_{\text{de ordinul patru}} \quad \underbrace{D_{2h} = V_h}_{\text{de ordinul opt}} \qquad (18.15)$$

Menționăm că dintre aceste grupuri numai grupurile C_i, C_{2h} și D_{2h} conțin inversiune.

Se pot da numeroase exemple de molecule care nu prezintă axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$ și care corespund la unul dintre grupurile punctuale (18.15). Grupului D_{2h} îi aparține molecula de etilenă C_2H_4 (vezi fig. 18.2 *f*) și substituiții acesteia de tip C_2X_4, de exemplu tetracloretilena C_2Cl_4. Grupului C_{2v}, în afară de molecula de apă H_2O și de toate celelalte molecule triatomice neliniare simetrice (vezi fig. 18.2 *b, c, d*), îi aparține, de exemplu, molecula

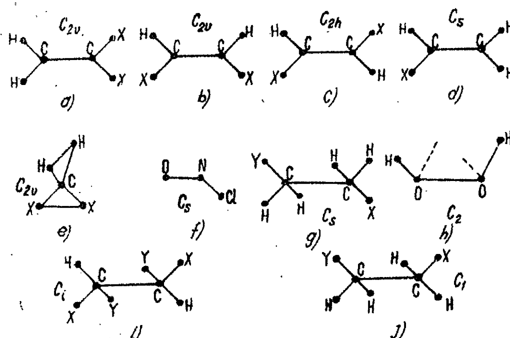


Fig. 18.15. — Molecule cu simetrie joasă: *a, b, c,* — bisubstituiți ai etilenului; *d* — monosubstituiți ai etilenului; *e* — bisubstituiți ai metanului; *f* — NOCl; *g* — bisubstituiți ai etanului (forma trans); *h* — apă oxigenată; *i* — tetrasubstituiți micști ai etanului (forma trans) *j* — bisubstituiți micști ai etanului.

H_2CO (vezi fig. 18.2 *e*) și bisubstituiții etilenei cu axa de simetrie C_2, situată în planul moleculei (fig. 18.15 *a, b*). Bisubstituiții etilenei cu axa de simetrie C_2, perpendiculară pe planul moleculei (fig. 18.15 *c*), aparțin grupului C_{2h}. Dintre moleculele neplane, grupului C_{2v} îi aparțin bisubstituiții metanului de tipul $C_2H_2X_2$ (fig. 18.15 *e*). Moleculele hidrocarburilor saturate normale, de tipul C_nH_{2n+2}, pentru $n=3, 5, 7, \ldots$, aparțin grupului C_{2v}, iar pentru $n = 4, 6, 8$ grupului C_{2h}; drept exemplu pot servi propanul ($n = 3$) și pentanul ($n = 5$) — grupul C_{2v} — și butanul ($n = 4$) și hexanul ($n = 6$) — grupul C_{2h} (fig. 18.4 *a, c* și *b, d*). Grupului C_s îi aparțin toate moleculele plane care nu au axe de simetrie, de exemplu monosubstituiții etilenei de tipul C_2H_3X (fig. 18.15 *d*); simetria C_s o prezintă în particular toate moleculele triatomice neliniare, formate din trei atomi diferiți, de exemplu NOCl (fig. 18.15 *f*). Putem întîlni, de asemenea, simetria C_s și la molecule neplane; drept exemplu se pot cita bisubstituiții etanului de tipul C_2H_4XY cu atomii X și Y în poziția *trans* (fig. 18.15 *g*). Grupului C_2 îi aparțin unele molecule neplane, de exemplu molecula de apă oxigenată H_2O_2, la care legăturile O—H nu sînt situate în același plan (fig. 18.15 *h*). Pentru unele molecule neplane este posibilă și simetria C_i; o asemenea simetrie prezintă forma *trans* a tetrasubstituiților etanului de tipul $C_2H_2X_2Y_2$ (fig. 18.15 *i*).

În principiu sînt posibile și molecule cu simetria D_2, însă practic asemenea molecule nu se întîlnesc, deoarece, în cazul în care există trei axe C_2 perpendiculare între ele, molecula prezintă, de regulă, și plane de simetrie; ca urmare, ea se încadrează în grupul D_{2h}. Toate moleculele care în general nu prezintă simetrie aparțin grupului C_1 (fig. 18.15 *j*).

Numărul atomilor, distanțelor și unghiurilor echivalente pentru moleculele care aparțin grupurilor analizate poate fi 1 și 2 pentru grupurile de ordinul doi, adică C_2, C_s și C_i; 1, 2 și 4 pentru grupurile de ordinul patru, adică C_{2v}, C_{2h} și D_2; 1, 2, 4 și 8 pentru grupurile de ordinul opt, adică D_{2h}. În cazul etilenei, de exemplu, echivalente sînt cele patru legături C—H, patru unghiuri C—C—H și două unghiuri H—C—H; nu este greu să dăm și alte exemple. Cel mai des se întîlnesc perechi de mărimi echivalente. Este important faptul că într-o moleculă nu este obligatoriu ca toți atomii identici să fie echivalenți. Astfel, în cazul moleculei C_2H_4XY (fig. 18.15 *g*) avem doi atomi echivalenți H în grupul CH_2X și alți doi atomi echivalenți H în grupul CH_2Y. Pentru molecula de propan (fig. 18.4 *a*), din cei opt atomi H sînt echivalenți numai patru atomi H din grupurile extreme CH_3, situați în afara planului moleculei, doi atomi H din aceleași grupe, situați în planul moleculei, și doi atomi H uniți cu atomul central c; dintre cei trei atomi C, atomii extremi formează o pereche echivalentă, iar atomul central nu are corespondent; el se transformă identic în urma oricăror operații de simetrie aparținînd grupului.

Faptul că numărul mărimilor echivalente pentru moleculele care aparțin grupurilor de simetrie cele mai simple este 1, 2, 4 și 8 rezultă din formula (18.6) dacă ținem seama că atît ordinul h al grupului pentru molecula luată ca un întreg, cît și ordinul grupului h_{propr}, care determină simetria proprie, pot lua valorile 1, 2, 4 și 8 (de observat că $h_{propr} \leqslant h$). Pentru grupul D_{2h}, $h = 8$, și h_{propr} poate fi egal cu 1, 2, 4 și 8, ceea ce dă pentru r valorile 8, 4, 2, 1; pentru grupul C_{2v}, $h = 4$ și $h_{propr} = 1, 2, 4$, ceea ce dă $r = 4, 2, 1$ ș.a.m.d. Numărul maxim de coordonate echivalente este egal cu ordinul grupului h și se obțin pentru $h_{propr} = 1$ (adică atunci cînd atomii sau distanțele și unghiurile nu prezintă o simetrie proprie); atunci $r = \frac{h}{1} = h$. Drept exemplu pot servi cei patru atomi echivalenți H analizați mai sus (și în mod corespunzător cele patru legături C—H) din grupurile extreme CH_3 ale moleculei de propan situate în afara planului moleculei (simetria propanului este C_{2h}, iar $h = 4$).

În încheierea acestui paragraf vom menționa că toate cele opt grupuri (18.15) sînt posibile și în cazul cristalelor.

Acestea sînt grupurile posibile pentru sistemul triclinic (C_1 și C_s), pentru sistemul monoclinic (C_s, C_2 și C_{2h}) și pentru sistemul rombic (C_{2v}, D_2 și D_{2h}), vezi, de exemplu, [148], p. 83; așa cum se obișnuiește în spectroscopia moleculară, adoptăm pentru grupurile punctuale notațiile folosite de Schönfliess.

§ 18.4. GRUPURILE PUNCTUALE DE SIMETRIE MEDIE

Elementul de simetrie de bază la analizarea grupurilor de simetrie medie, din rîndul cărora fac parte moleculele cu axă de simetrie preferențială C_n de ordin $n \geqslant 3$ ($n = 3, 4, 5, 6, \ldots$), este tocmai această axă de simetrie.

Axei de simetrie C_n îi corespund n operații de simetrie C_n, C_n^2, C_n^3, ..., $C_n^{n-1} = C_n^{-1}$, $C_n^n = C$ (vezi (3.8)).

O importanță deosebită prezintă cazurile axelor de ordinul trei, patru și șase, des întîlnite la molecule și posibile și în cazul cristalelor. Avem

$$\text{axa } C_3;\ \text{operațiile } C_3,\ C_3^2 = C_3^{-1}\ C_3^3 = C_1, \qquad (18.16)$$

$$\text{axa } C_4;\ \text{operațiile } C_4,\ C_4^2 = C_2,\ C_4^3 = C_4^{-1},\ C_4^4 = C_1; \qquad (18.17)$$

$$\text{axa } C_6;\ \text{operațiile } C_6,\ C_6^2 = C_3,\ C_6^3 = C_2,\ C_6^4 = C_3^2 = C_3^{-1},$$
$$C_6^5 = C_6^{-1},\ C_6^6 = C_1. \qquad (18.18)$$

În lipsa altor elemente de simetrie avem *grupul ciclic* C_n de ordinul n. Acest grup este abelian ($C_n^k C_n^l = C_n^l C_n^k = C_n^{k+l}$). El prezintă particularitatea importantă că operațiile de simetrie se întîlnesc două cîte două: fiecărei rotații $C_n^k \left(k \neq \frac{n}{2}\right)$ îi corespunde o rotație opusă, distinctă, $C_n^{n-k} = (C_n^{-1})^k$. De exemplu, rotației C_3 cu 120° îi corespunde rotația $C_3^2 = C_3^{-1}$ cu 240°, adică cu −120°; rotației C_6 cu 60° îi corespunde rotația $C_6^5 = C_6^{-1}$ cu 300°, adică cu −60° ș.a.m.d.

Se poate arăta că, în ciuda faptului că grupul este abelian, aceasta conduce la posibilitatea existenței unor nivele dublu degenerate, ca și la grupurile neabeliene. Această degenerare este însă de un tip aparte. Se obțin perechi de funcții de undă complex conjugate *degenerate distinct*, care nu trec una într-alta ca urmare a aplicării operațiilor de simetrie, spre deosebire de funcțiile de undă *concomitent degenerate*, care se transformă una într-alta ca urmare a aplicării operațiilor de simetrie (vezi p. 93), funcțiile de undă (3.38) pentru un $|m|$ dat formează perechi care se transformă în mod ireductibil, adică concomitent, ca urmare a aplicării operațiilor de simetrie aparținînd grupului $C_{\infty v}$. În legătură cu degenerarea distinctă vezi cap. 22, p. 785.

În afară de axele de simetrie *de rotație obișnuite* C_i sînt posibile și așa-zisele axe de simetrie *de oglindire-rotație* S_n, pentru care operația de bază S_n este rotația cu un unghi $\frac{2\pi}{n}$ în jurul axei, însoțită de o oglindire concomitentă σ_h într-un plan perpendicular pe axă. Drept exemplu poate servi molecula de etan, care are o configurație de echilibru cu legături în poziție *trans* (fig. 18.16). La o rotație a moleculei cu un unghi $\frac{2\pi}{6} = 60°$ în jurul unei axe verticale și o oglindire într-un plan orizontal σ_h, ea se transformă identic; avem o axă de oglindire-rotație S_6 de ordinul șase și operația S_6, corespunzătoare ei, de rotație cu un unghi de 60° însoțită de oglindire. Aplicînd consecutiv operația S_6 și ținînd seama că în cazul unui număr par de operații S_6 oglindirile se compensează, obținem

S_6 — rotație cu 60° însoțită de oglindire,
$S_6^2 = C_3$ — rotație cu 120°,
$S_6^3 = i$ — rotație cu 180° însoțită de oglindire *,
$S_6^4 = C_3^2 = C_3^{-1}$ — rotație cu 240°,
$S_6^5 = S_6^{-1}$ — rotație cu 300°, adică cu −60°, însoțită de oglindire,
$S_6^6 = C_1$ — rotație cu 360°, adică cu 0°.

* Rotația C_2 cu 180° însoțită de oglindirea σ_h constituie o inversiune, vezi p. 611.

În felul acesta, axei de oglindire-rotație de ordinul șase îi corespund șase operații; această axă este în același timp o axă obișnuită (de rotație) de ordinul trei. În general, pentru un n par axa S_n este în același timp o axă $C_{\frac{n}{2}}$. În cazul unui n par obținem n operații:

$$S_n,\ S_n^2 = C_n^2,\ S_n^3,\ \ldots,\ S_n^{n-2} = C_n^{n-2},\ S_n^{n-1} = S_n^{-1},\ S_n^n = C_1, \qquad (18.19)$$

care formează un *grup* S_n de ordinul n.

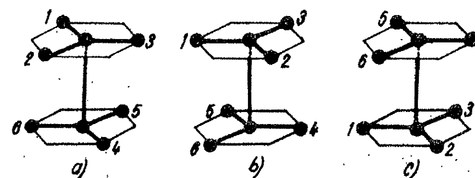


Fig. 18.16. — Axa de oglindire-rotație S_6 pentru molecula de etan: *a* — configurație inițială; *b* — acțiunea rotației C_6; *c* — acțiunea ulterioară a oglindirii σ_h.

În cazul particular $n = 4$ avem axa S_4; operațiile

$$S_4,\ S_4^2 = C_2,\ S_4^3 = S_4^{-1}\ S_4^4 = C_1. \qquad (18.20)$$

Pentru $n = 2$ obținem operația S_2 de rotație cu un unghi de 180° însoțită de oglindire, adică inversiunea i; prin urmare, grupul S_2, format din operațiile C_1 și $S_2 = i$, coincide cu grupul C_i. În general, pentru un n par și $\frac{n}{2}$ impar ($n = 2, 6, 10, \ldots$; $\frac{n}{2} = 1, 3, 5, 7, \ldots$), grupul S_n conține inversiunea (pentru $n = 6$, $S_6^3 = i$, pentru $n = 10$, $S_{10}^5 = i$ ș.a.m.d.). În acest caz, grupul S_n poate fi notat $C_{\frac{n}{2}i}$, interpretîndu-l ca un grup $C_{\frac{n}{2}}$ combinat cu o inversiune. În cazul particular $n = 6$, $S_6 = C_{3i}$. Pentru n par și $\frac{n}{2}$ par ($n = 4, 8, 12, \ldots$), grupul S_n nu conține inversiunea (vezi (18.20)).

În cazul unui n impar, $S_n^n = \sigma_h$, axa de oglindire-rotație reprezintă pur și simplu o combinare între axa de simetrie C_n și planul de simetrie σ_h și nu este un element de simetrie independent. Dimpotrivă, în cazul unor n pari, axa S_n este un element de simetrie independent, care conține axa C_n de ordinul $\frac{n}{2}$ (C_3 în cazul axei S_6 și C_2 în cazul axei S_4).

Grupul S_n, ca și grupul C_n, este abelian. În acest caz, operațiile de simetrie se întîlnesc două cîte două (în cazul unui n par, S_n^k și $S_n^{n-k} = (S_n^{-1})^k$).

Grupurile C_n ($n = 3, 4, 5, \ldots$) și S_n ($n = 4, 6, \ldots$) sînt grupuri în care se pot încadra în principiu molecule, însă practic, în cazul moleculelor, axele corespunzătoare C_n și S_n se combină, de regulă, cu alte elemente de simetrie. La axa de simetrie preferențială se pot adăuga plane de simetrie, centre de simetrie și axe de simetrie de ordinul doi. Vom considera mai întîi grupurile care se obțin atunci cînd se pornește de la o axă de rotație C_n de ordin n ($n \geq 3$) căreia i se adaugă, ca și în cazul axei C_2 (vezi mai sus, p. 611), planul σ_v, axa perpendiculară C_2 și planul σ_h.

Dacă la C_n se adaugă planul σ_v care trece prin axă, mai apar $n-1$ plane; numărul total al planelor σ_v este n, iar aceste plane formează între ele unghiurile $\frac{2\pi}{2n}=\frac{\pi}{n}$. În particular, pentru $n=3$, avem trei plane de simetrie: $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$ şi $\sigma^{(3)}$, care formează între ele unghiurile $\frac{\pi}{3}=60°$, pe care le întîlnim la molecula NH_3 (vezi p. 607 şi în special fig. 18.11).

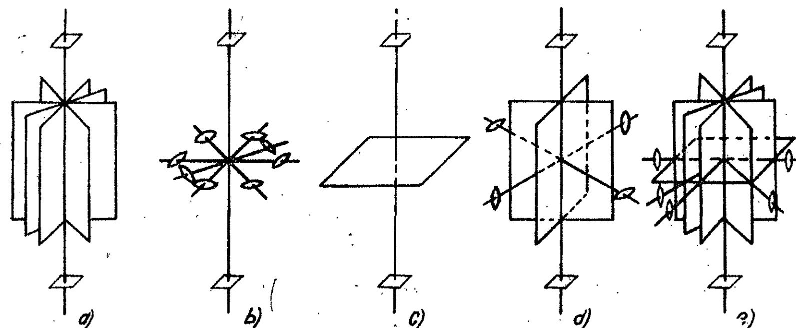


Fig. 18.17. — Grupuri cu axă de simetrie de ordinul al patrulea: *a* — grupul C_{4v}; *b* — grupul D_4; *c* — grupul C_{4h}; *d* — grupul $S_{4v}=D_{2d}$; *e* — grupul D_{4h}.

Pentru $n=4$ se obţin patru plane de simetrie, arătate în fig. 18.17 *a*. Grupul corespunzător de ordinul $2n$ este format din n operaţii (18.16) şi n oglindiri în planele $\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}, \ldots, \sigma^{(n)}$ şi se notează drept grup C_{nv}. Pentru $n=3$ avem un grup de ordinul şase (18.7). Grupul C_n ($n \geqslant 3$) este deja neabelian (vezi (18.9)).

Dacă la C_n se adaugă o axă perpendiculară de ordinul doi C_2, mai apar $n-1$ axe. Numărul total al unor asemenea axe este n şi ele formează între ele unghiurile $\frac{2\pi}{2n}=\frac{\pi}{n}$ $\left(\text{vezi fig. 18.17 } b \text{ pentru cazul } n=4,\ \frac{\pi}{4}=45°\right)$. Grupul corespunzător de ordinul $2n$ este format din n operaţii (18.16) şi n rotaţii în jurul axelor $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \ldots, C_n^{(n)}$ şi se notează drept *grup* D_n *. El este un grup neabelian şi prin structura sa este perfect analog grupului C_{nv}.

Din punctul de vedere al teoriei grupurilor abstracte, grupurile C_{nv} şi D_n sînt identice. Elementele lor se găsesc într-o corespondenţă biunivocă; aceste grupuri sînt *izomorfe*. Pentru grupurile izomorfe C_{3v} şi D_3 tabela de grup este de forma (18.11). Putem întocmi tabele analoge şi pentru grupurile izomorfe C_{nv} şi D_n pentru $n > 3$.

* Grupul diedrului, vezi p. 612.

Dacă la C_n se adaugă un plan perpendicular σ_h (vezi fig. 18.17 *c* pentru cazul $n=4$), concomitent cu operaţiile C_n^k ($k=1, 2, \ldots, n$) devin posibile n operaţii $\sigma_h C_n^k$ — rotaţii însoţite de oglindiri. Se obţine un grup de ordinul $2n$, care se notează de obicei drept *grup* C_{nh}. În cazul unui n par, el conţine operaţia de inversiune, deoarece o rotaţie cu 180°, însoţită de o oglindire în planul σ_h, constituie o inversiune (vezi nota de la p. 616) combinarea axei C_n cu planul σ_h în cazul unui n par dă centrul de simetrie. Spre deosebire de grupul C_{nv} şi D_n, grupul C_{nh}, ca şi grupurile C_n şi S_n, este abelian.

În cazul unor n pari mai există un grup de ordinul $2n$, care se obţine prin adăugare la axa de oglindire-rotaţie S_n a unui plan σ_v sau a unei axe perpendiculare C_2, fapt care conduce la acelaşi rezultat. În total apar $\frac{n}{2}$ plane de simetrie care trec prin axă şi formează unghiurile $\frac{2\pi}{n}$, cum şi $\frac{n}{2}$ axe perpendiculare C_2, care împart unghiurile dintre planele de simetrie pe jumătate, aşa cum se arată în fig. 18.17 *d* pentru cazul axei S_4. Grupul respectiv conţine, în afară de operaţiile S_n^k ($k=1, 2, \ldots, n$), $\frac{n}{2}$ oglindiri în planele σ_v şi $\frac{n}{2}$ rotaţii cu 180° în jurul axelor C_2. Acest grup se notează, de obicei, S_{nv} (sau $D_{\frac{n}{2}d}$, vezi mai jos). Pentru $n=4$ se obţine grupul S_{4v} (D_{2d}), iar pentru $n=6$ grupul S_{6v} (D_{3d}). Grupul S_{nv} este neabelian.

El este izomorf cu grupurile C_{nv} şi D_n, de care se deosebeşte prin aceea că în locul axei C_n există axa S_n, iar în locul celor n plane σ_v sau n axe C_2 există $\frac{n}{2}$ plane σ_v şi $\frac{n}{2}$ axe C_2 (vezi fig. 18.17 *a*, *b*, şi *d* pentru $n=4$).

Pentru un n dat, simetrie maximă prezintă grupul de ordinul $4n$, care se obţine cel mai simplu dacă se porneşte de la grupul D_n de ordinul $2n$ şi se adaugă la axa de simetrie C_n şi la axele perpendiculare C_2 planul σ_h, perpendicular pe axa preferenţială C_n. Apar n plane de simetrie σ_v, care trec prin axa C_n (vezi fig. 18.17 *e* pentru $n=4$), cărora le corespund n oglindiri şi devin posibile n operaţii de rotaţie însoţite de oglindiri ($\sigma_h C_n^k$). Grupul în cauză se notează cu D_{nh}. El conţine în calitate de subgrupuri toate grupurile de ordinul n şi $2n$ analizate mai înainte. În felul acesta, pentru un n dat obţinem grupurile

$$n \text{ par} \quad \underbrace{C_n,\ S_n}_{\text{de ordinul } n} \quad \underbrace{C_{nv},\ D_n,\ C_{nh},\ S_{nv}}_{\text{de ordinul } 2n} \quad \underbrace{D_{nh}}_{\text{de ordinul } 4n}; \tag{18.21}$$

$$n \text{ impar} \quad \underbrace{C_n}_{\text{de ordinul } n} \quad \underbrace{C_{nv},\ D_n,\ C_{nh}}_{\text{de ordinul } 2n} \quad \underbrace{D_{nh}.}_{\text{de ordinul } 4n} \tag{18.22}$$

Trebuie menționat că grupul S_{nv} se poate obține din grupul $D_{\frac{n}{2}}$ de ordinul $2\frac{n}{2}=n$ dacă la axa $C_{\frac{n}{2}}$ și la cele $\frac{n}{2}$ axe C_2 adăugăm plane care trec prin axa $C_{\frac{n}{2}}$ și împart unghiurile dintre axele C_2 pe jumătate (planele diagonale σ_d). Ca urmare, grupul respectiv se notează $D_{\frac{n}{2}d} = D_{n'd}$, unde $n' = \frac{n}{2}$. În felul acesta $S_{4v} = D_{2d}$ și $S_{6v} = D_{3d}$. În particular, grupul D_{2d} se obține din grupul D_2 prin adăugarea unor plane care împart în două unghiurile drepte dintre axele $C_2^{(x)}$ și $C_2^{(y)}$ (vezi fig. 18.14 *c* și 18.17 *d*); de aceea acest grup se mai notează și cu V_d ($D_2 = V$). Mai rațional este însă să tratăm grupul S_{nv} pornind de la axa S_n de ordinul n.

În conformitate cu (18.21) obținem în total cîte șapte grupuri cu $n = 4, 6, 8, \ldots$ și, în conformitate cu (18.22), cîte cinci grupuri cu $n = 3, 5, 7,$ Pentru $n = 3$, 4 și 6 avem grupurile

$$\left.\begin{array}{llllll} n = 3 & C_3, & & C_{3v}, \; D_3, \; C_{3h} & & D_{3h} \\ n = 4 & C_4, \; S_4, & & C_{4v}, \; D_4, \; C_{4h}, \; S_{4v} = D_{2d}, & D_{4h}, \\ n = 6 & C_6, \; S_6 = C_{3i}, & & C_{6v}, \; D_6, \; C_{6h}, \; S_{6v} = D_{3d}, & D_{6h}. \end{array}\right\} \quad (18.23)$$

Acestea sînt cele nouăsprezece grupuri posibile pentru cristale în afara grupurilor (18.15)*.

Cazurile-limită (ce se obțin pentru $n \to \infty$) pentru grupurile (18.21) și (18.22) sînt grupurile de ordin infinit corespunzătoare axei preferențiale de simetrie de ordin infinit, care admite o rotație de orice unghi în jurul ei (vezi p. 81). Astfel, avem grupurile:

C_∞ (cazul-limită al grupului C_n) ansamblul oricăror rotații în jurul axei de ordin infinit;

$C_{\infty v}$ (cazul-limită al grupului C_{nv})—C_∞, la care se adaugă oglindirile σ_v într-un număr infinit de plane care trec prin axă;

D_∞ (cazul-limită al grupului D_n) — C_∞, la care se adaugă rotațiile C_2 în jurul unui număr infinit de axe C_2 perpendiculare pe axă;

$C_{\infty h}$ (cazul-limită al grupului C_{nh})—C_∞, la care se adaugă oglindirile σ_h într-un plan perpendicular pe axă;

$D_{\infty h}$ (cazul-limită) al grupurilor S_{nv} și D_{nh}) — C_∞, la care se adaugă oglindirile σ_v, rotațiile C_2 și oglindirile σ_h.

Menționăm că dintre grupurile considerate grupurile C_{nh} și D_{nh} pentru n par conțin inversiunea (de asemenea grupurile S_n și S_{nv} pentru n=6, 10, 14 ...). Dintre grupurile infinite, inversiunea e întîlnită la grupurile $C_{\infty h}$ și $D_{\infty h}$.

Există un număr apreciabil de molecule care au o axă preferențială de simetrie de ordin $n \geqslant 3$ și, prin urmare, care aparțin grupurilor respective. Toate moleculele liniare au o axă de simetrie C_∞ de ordin infinit, de-a lungul căreia sînt situați atomii. În cazul existenței unui centru de simetrie moleculele în cauză aparțin grupului $D_{\infty h}$; în această situație se găsesc moleculele biatomice, formate din atomi identici (mai precis din nuclee identice,

* Grupurile (18.23) cu $n = 4$ fac parte din sistemul tetragonal, iar grupurile cu $n = 3$ și $n = 6$ din sistemul hexagonal [148].

așa-zisele molecule *homonucleare*): H_2, O_2, N_2 ș.a. m.d., moleculele triatomice liniare simetrice de exemplu CO_2, și moleculele liniare simetrice formate din patru sau mai mulți atomi, de exemplu C_2H_2, C_2N_2, C_4H_2 (vezi fig. 18.1, p. 599). În cazul lipsei centrului de simetrie, moleculele liniare aparțin grupului $C_{\infty v}$; din categoria acestor molecule fac parte toate moleculele biatomice, formate din doi atomi diferiți, HCl, NaH, HgH, CO, NO, ș.a.m.d., moleculele triatomice liniare nesimetrice, ca HCN, OCS, moleculele liniare nesimetrice formate din patru sau mai mulți atomi, de exemplu substituții acetilenei de tipul C_2HX și C_2XY. Grupurile C_∞, D_∞ și $C_{\infty h}$ nu se realizează în cazul moleculelor.

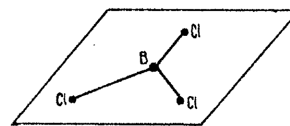


Fig. 18.18. — Molecula triclorurii de bor.

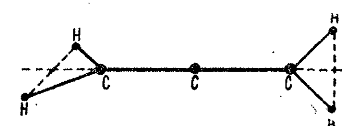


Fig. 18.19. — Molecula de alen.

Menționăm că simetria $C_{\infty h}$ e prezentată de un cîmp magnetic omogen care se transformă identic în urma unei oglindiri într-un plan perpendicular pe el; un cîmp electric omogen se bucură de simetria $C_{\infty v}$ și se transformă identic în urma unei oglindiri într-un plan paralel cu cîmpul (vezi cap. 3, p. 77, și nota de la p. 84).

Moleculele plane care au o axă de simetrie de ordin $n \geqslant 3$, perpendiculară pe planul moleculei aparțin * practic totdeauna grupului D_{nh} (deși în principiu ele se pot încadra și în grupul C_{nh}, cu o simetrie mai joasă). Cazul cel mai important îl constituie molecula de benzen C_6H_6, tratată în §18.2 (vezi fig. 18.13), care prezintă o simetrie D_{6h}. Un alt exemplu îl oferă molecula BCl_3, care are simetria D_{3h}; toate cele trei legături B-Cl se găsesc în același plan, iar atomii Cl formează un triunghi echilateral avînd atomul B în centru (fig. 18.18).

Drept exemple de molecule neplane care posedă o axă preferențială de simetrie C_n de ordin $n \geqslant 3$, pot servi moleculele de amoniac NH_3 (vezi fig. 18.11, p. 607), cu simetria C_{3v}, și de etan C_2H_6 (fig. 18.16), cu simetria $S_{6v} = D_{3d}$ (în afară de axa S_6 există trei plane verticale de simetrie σ_v și trei axe orizontale C_2 care împart unghiurile dintre ele pe jumătate). Alte exemple le oferă molecula de alenă C_3H_4 (fig. 18.19, simetria $S_{4v} = D_{2d}$), moleculele ciclice C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10} și C_6H_{12} (fig. 18.20 *a*, *b*, *c* și 18.14 *d*, simetria D_{3h}, D_{4h}, D_{5h} și $S_{6v} = D_{3d}$).

În toate moleculele considerate și care au o axă de simetrie preferențială de ordin finit $n \geqslant 3$, se întîlnesc atomi echivalenți, distanțe (legături) echivalente și unghiuri echivalente. Cele mai tipice pentru axa C_n de ordin n sînt ansamblurile de n mărimi echivalente, de exemplu în cazul NH_3 trei atomi N, trei legături N—H și trei unghiuri H—N—H (vezi p. 607) și pentru C_6H_6 șase atomi C, șase atomi H, șase legături C—C și șase legături

* Ele nu pot avea o axă C_n de ordin $n \geqslant 3$ situată în planul moleculei.

C—H (vezi p. 608). Pentru grupurile C_{nv} și S_{nv} de ordin $2n$ sînt posibile ansamblurile de $2n$ mărimi echivalente, iar pentru grupul D_{nh}, de ordin $4n$ ansamblurile de $2n$ și $4n$ mărimi. De exemplu, pentru ciclopentan (grupul D_{5h}, $4n=20$) există 10 atomi echivalenți H, 10 legături echivalente C—H și 20 de unghiuri echivalente C—C—H (fig. 18.20 c).

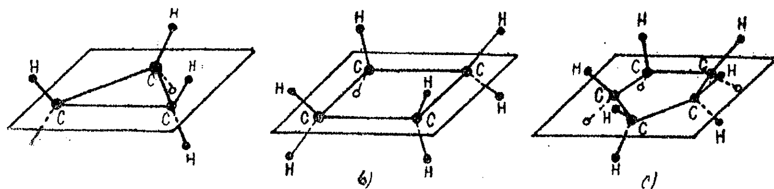


Fig. 18.20. — Molecule ciclice: *a* — ciclopropan; *b* — ciclobutan; *c* — ciclopentan.

Pentru moleculele cu o axă preferențială de simetrie de ordin $n \geqslant 3$ și care aparțin grupurilor neabeliene C_{nv}, D_n, S_{nv} și D_{nh} (grupurile C_n, S_n și C_{nh} sînt abeliene), o importanță considerabilă o are existența *elementelor echivalente de simetrie* plane de simetrie σ_v și axe de simetrie C_2 — care se transformă unul în altul în urma efectuării rotațiilor în jurul axei preferențiale C_n. De exemplu, în cazul moleculei NH_3, în urma rotațiilor se transformă unul în altul trei plane $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$, și $\sigma^{(3)}$ (vezi fig. 18.11). Împărțirea operațiilor de simetrie în *clase* de operații echivalente este legată de existența elementelor echivalente de simetrie. Din aceeași clasă fac parte operațiile de simetrie echivalente—operațiile de simetrie de același fel care pot fi transformate una într-alta cu ajutorul rotațiilor sau oglindirilor. Asemenea operații echivalente sînt operațiile de oglindire în plane echivalente și operațiile de rotație cu 180° în jurul axelor echivalente. Din rîndul operațiilor de aceeași clasă fac parte pentru grupurile considerate, perechile de rotații în jurul axei preferențiale cu unghiurile φ și $-\varphi$ (de exemplu rotațiile C_3 cu 120° și $C_3^2 = C_3^{-1}$ cu $-120°$ pentru grupul C_{3v}). Într-adevăr, cu ocazia oglindirii în planul σ_v, rotația de un unghi φ se transformă într-o rotație de un unghi $-\varphi$ (fig. 18.21); exact aceeași acțiune o are și rotația cu 180° în jurul axei C_2 perpendiculară pe axa C_n. Operația de oglindire în planul σ_h, oglindirea în centrul de simetrie i, rotația cu 180° în jurul axei preferențiale C_n de ordin par (operația $C_n^{\frac{n}{2}}$) și, în sfîrșit, operația identică formează clase distincte. Într-adevăr fiecare dintre aceste operații reprezintă o operație de un tip aparte și grupul nu poate conține decît o singură operație de acest fel.

Pentru grupul C_{3v} avem trei clase de operații: clasa rotațiilor C_3 și $C_3^2 = C_3^{-1}$, clasa oglindirilor $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$, $\sigma_v^{(3)}$ și clasa operației identice C_1. Pe scurt, aceasta se scrie sub forma (cifra indică numărul operațiilor din clasă)

$$\text{grupul } C_{3v} \qquad 2C_3,\ 3\sigma_v,\ C_1. \tag{18.24}$$

Numărul claselor de operații reprezintă o caracteristică importantă a grupului. Pentru grupurile abeliene, fiecare operație din grup formează o clasă aparte și de aceea numărul claselor este pur și simplu egal cu ordinul grupului. Drept exemplu poate servi grupul D_{2h}, tratat în paragraful precedent, caz în care am avut de-a face cu opt operații (18.13) dintre care

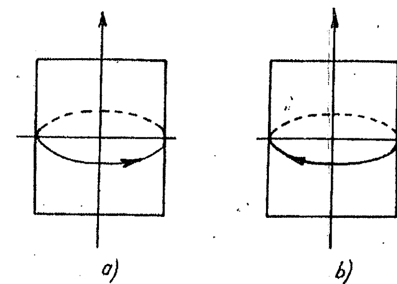


Fig. 18.21. — Rotații echivalente: *a* — rotație C_φ; *b* — rotație C_{φ}.

fiecare corespunde unui element de simetrie care rămîne neschimbat față de operațiile grupului (operația identică corespunde axei de ordinul unu) și nu se poate transforma într-o altă operație.

Menționăm că pentru grupurile C_n, C_{nh} și S_n, pentru care nu există oglindiri σ_v în plane verticale și rotații C_2 în jurul unor axe orizontale, operațiile de rotație cu un unghi φ și cu un unghi $-\varphi$ nu se transformă una într-alta și de aceea formează clase separate. Ca urmare, numărul claselor pentru aceste grupuri este egal cu ordinul grupului, așa cum se întîmplă pentru toate grupurile abeliene.

Noțiunea de clasă de elemente reprezintă una dintre noțiunile importante din teoria grupurilor, care se formulează matematic în felul următor: elementele a și b din grup fac parte din aceeași clasă dacă există un alt element al gupului c, așa încît

$$b = cac^{-1}. \tag{18.25}$$

Elementele a și b se numesc în acest caz conjugate. Pentru grupurile abeliene, $ca=ac$ și, prin urmare, $b = cac^{-1} = acc^{-1} = a$, de unde rezultă că fiecare element este conjugat doar cu sine însuși și, prin urmare, formează o clasă aparte. Dimpotrivă, în cazul grupurilor neabeliene există elemente a și c pentru care $ca \neq ac$ și, prin urmare, $cac^{-1} \neq a$, adică este egal cu un alt element al grupului. De aceea pentru grupurile neabeliene există clase formate din cel puțin două elemente. Ca urmare, în aceste cazuri numărul claselor este totdeauna mai mic decît ordinul grupului.

În cazul grupului C_{3v}, împărțirea operațiilor de simetrie în clase se face cu ușurință pornind de la relațiile (18.8)—(18.10). Înmulțind $\sigma^{(3)} = C_3\sigma^{(1)}$ la dreapta cu C_3^{-1}, obținem $\sigma^{(3)} C_3^{-1} = C_3\sigma^{(1)} C_3^{-1} = \sigma^{(2)}$; înmulțind $\sigma^{(1)} = C_3\sigma^{(2)}$ la dreapta cu C_3^{-1}, obținem $\sigma^{(1)} C_3^{-1} = C_3\sigma^{(2)} C_3^{-1} = \sigma^{(3)}$; prin urmare $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$ și $\sigma^{(3)}$ aparțin aceleași clase. În mod analog, înmulțind $\sigma^{(2)} = \sigma^{(1)} C_3$ cu $\sigma^{(1)\,-1} = \sigma^{(1)}$, obținem $\sigma^{(2)}\sigma^{(1)} = \sigma^{(1)} C_3 (\sigma^{(1)})^{-1} = C_3^{-1}$, adică C_3 și C_3^{-1} aparțin de asemenea aceleiași clase. Operația identică formează o clasă ca atare (pentru elementul-unitate pentru oricare a, $aea^{-1} = eaa^{-1} = e$). Am ajuns astfel la rezultatul care coincide cu cel obținut mai înainte (vezi (18.24)).

§ 18.5. GRUPURI PUNCTUALE DE SIMETRIE ÎNALTĂ

Grupurile punctuale de simetrie înaltă, din categoria cărora fac parte moleculele cu cîteva axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$, corespund simetriei a trei tipuri de poliedre regulate : simetria tetraedrului (poliedru regulat cu patru feţe), simetria octaedrului (poliedru regulat cu opt feţe) şi simetria icosaedrului (poliedru regulat cu douăzeci de feţe).Aceste poli-

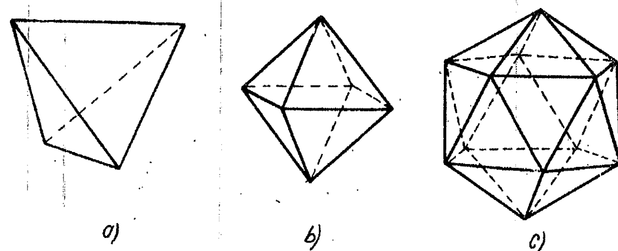


Fig. 18.22. — Poliedre regulate; *a* — tetraedru; *b* — octaedru; *c* — icosaedru.

edre sînt arătate în figura (18.22). Tetraedrul şi octaedrul au axe de simetrie de ordinul doi trei şi patru, iar icosaedrul axe de simetrie de ordinul doi, trei şi cinci. Nu se cunosc decît molecule cu o simetrie tetraedrică sau octaedrică, de aceea vom trata mai pe larg grupurile tetraedrului şi octaedrului şi doar vom aminti pe cel al icosaedrului.

Simetria octaedrului coincide cu simetria cubului, iar simetria tetraedrului se obţine cu uşurinţă din simetria cubului, lăsînd deoparte unele elemente de simetrie; pentru acest motiv vom trata grupurile tetraedrului şi octaedrului — grupuri cubice — pornind de la simetria cubului. Tetraedrul se obţine dacă fixăm patru puncte în vîrfurile cubului care nu au muchii comune (fig. 18.23 *a*), iar octaedrul dacă fixăm şase puncte în centrele feţelor cubului (fig. 18.23 *b*).

Cubul prezintă trei axe echivalente de simetrie : $C_4^{(x)}$, $C_4^{(y)}$, $C_4^{(z)}$, de ordinul patru, care trec prin centrele feţelor, patru axe echivalente de simetrie : $C_3^{(1)}$, $C_3^{(2)}$, $C_3^{(3)}$, $C_3^{(4)}$, care trec prin vîrfurile opuse, şi şase axe echivalente de simetrie : $C_2^{(1)}$, $C_2^{(2)}$, $C_2^{(3)}$, $C_2^{(4)}$, $C_2^{(5)}$, $C_2^{(6)}$, de ordinul doi, care trec prin mijloacele muchiilor opuse (fig. 18.24 *a, b, c*).

Grupul format din ansamblul rotaţiilor corespunzătoare în jurul celor trei axe C_4 (şase rotaţii echivalente C_4 şi $C_4^3 = C_4^{-1}$ şi trei rotaţii echivalente C_2), în jurul a patru axe C_3 (opt rotaţii echivalente C_3 şi $C_3^2 = C_3^{-1}$) şi în jurul a şase axe C_2 (şase rotaţii echivalente C_2) se notează

drept *grup O*. Ordinul acestui grup este 24. Toate operaţiile de simetrie se împart în cinci clase :

$$\text{grupul } O \qquad C_1,\ 6C_4,\ 3C_2,\ 8C_3,\ 6C_2. \qquad (18.26)$$

În afară de axe de simetrie, cubul mai are trei plane de simetrie echivalente perpendiculare pe axele C_4, şase plane de simetrie care trec

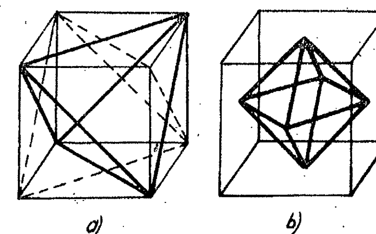


Fig. 18.23. — Poliedre regulate înscrise în cub : *a* — tetraedru ; *b* — octaedru.

prin muchiile opuse şi un centru de simetrie. Adăugarea la operaţiile de rotaţie a operaţiilor de oglindire, cum şi a operaţiilor care se obţin cu această ocazie, de rotaţie însoţite de oglindire (axele de rotaţie C_3 de ordinul trei devin axe de rotaţie-oglindire S_6 de ordinul şase), conduce la for-

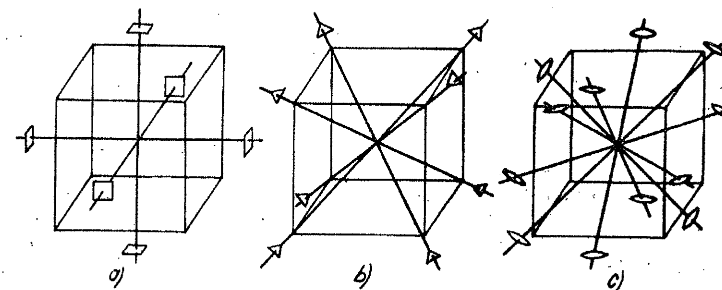


Fig. 18.24. — Axele de simetrie ale cubului : *a* — trei axe C_4; *b* — patru axe C_3; *c* — şase axe C_2.

marea *grupului* O_h, avînd ordinul 48, care conţine inversiunea. Acest grup corespunde simetriei totale a cubului. Grupurile O şi O_h reprezintă grupurile octaedrice posibile.

Simetria tetraedrului este mai joasă decît simetria octaedrului. Pentru tetraedru se păstrează patru axe C_3 de ordinul trei, care trec prin vîrfurile opuse ale cubului (vezi fig. 18.23 *a* şi 18.24 *b*), iar trei axe C_4 de ordinul patru se transformă în axe C_2 de ordinul doi. Ansamblul rotaţi-

ilor corespunzătoare în jurul axelor C_3 şi C_2 formează *grupul T*, format din C_1, patru rotaţii echivalente C_3, patru rotaţii echivalente $C_3^2 = C_3^{-1}$ şi trei rotaţii echivalente C_2. Ordinul grupului este 12 şi operaţiile de simetrie care îl formează se împart în patru clase:

$$\text{grupul } T \qquad C_1,\ 4C_3,\ 4C_3^{-1},\ 3C_2. \tag{18.27}$$

La acest grup T, format din rotaţii, putem adăuga oglindirile în trei plane perpendiculare pe axele C_2; devin posibile inversiunea şi rotaţiile însoţite de oglindiri în jurul axelor C_3, care se transformă în axe S_6. Se obţine *grupul* T_h, format din 24 de operaţii.

Adăugînd la grupul T şase oglindiri în plane care trec prin muchiile opuse ale cubului, obţinem *grupul* T_d, format şi el din 24 de operaţii. Grupul T_d conţine, în afara rotaţiilor şi oglindirilor, şase rotaţii echivalente, însoţite de oglindiri în jurul a trei axe C_2, care devin axe de rotaţie-oglindire S_4 de ordinul patru. Tocmai o astfel de simetrie prezintă tetraedrul. El se transformă identic atît în urma rotaţiilor şi a oglindirilor, cît şi în urma aplicării operaţiilor S_4 şi $S_4^3 = S_4^{-1}$ de rotaţie însoţită de oglindire (numărul unor asemenea operaţii echivalente este şase). Într-adevăr, tetraedrul reprezentat în figura 18.23 *a* se transformă identic cu ocazia rotaţiei în jurul axei verticale cu 90° (poziţia rotită a tetraedrului este arătată punctat), însoţită de oglindire în plan orizontal.

Cele 24 de operaţii ale grupului T_d se împart în cinci clase (toate cele opt rotaţii C_3 şi $C_3^2 = C_3^{-1}$ în jurul celor patru axe C_3 sînt echivalente, ca şi în cazul grupului O*):

$$\text{grupul } T_d \qquad C_1,\ 8C_3,\ 3C_2,\ 6S_4,\ 6\sigma. \tag{18.28}$$

Grupurile T, T_h şi T_d reprezintă grupuri tetraedrice posibile. În total obţinem cinci grupuri cu simetrie cubică:

$$T,\ T_h,\ T_d,\ O,\ O_h. \tag{18.29}$$

Simetria icosaedrului se caracterizează prin şase axe C_5 de ordin cinci, zece axe C_3 de ordinul trei şi 15 axe C_2 de ordinul doi. Grupul corespunzător este format din 60 de operaţii de rotaţii şi se notează drept *grup I*. Asocierea planelor de simetrie duce la apariţia *grupului* I_h, format din 120 de operaţii, inclusiv inversiunea. În felul acesta sînt posibile două grupuri icosaedrice:

$$I,\ I_h. \tag{18.30}$$

Pentru cristale sînt posibile grupurile cubice (18.29), însă nu se pot realiza grupurile icosaedrice (18.30).

Grupurile (18.29) aparţin sistemului cristalin cubic, de aceea ele poartă denumirea de grupuri cubice. Ele sînt posibile în cazul cristalelor, deoarece conţin axe numai de ordinul doi, trei şi patru; imposibilitatea realizării grupurilor (18.30) în cazul cristalelor este legată de prezenţa în aceste grupuri a unor axe de ordinul cinci (vezi sfîrşitul § 18.2, p. 610).

* Grupurile T_d şi O sînt izomorfe.

Pentru molecule, cele mai importante sînt grupurile O_h şi T_d. Grupului O_h îi aparţin molecule ca SF_6 şi UF_6 (fig. 18.25, *a*, *b*) în care atomii de fluor se aşază de-a lungul a trei axe de simetrie perpendiculare între ele. Deosebit de importante sînt cazurile de simetrie T_d. Simetria T_d (simetrie tetraedrică) e prezentată de molecula de metan CH_4 şi de substituţii acestuia de tipul CX_4. Grupului T_d îi aparţin şi molecule mai complicate, cu structură tetra-

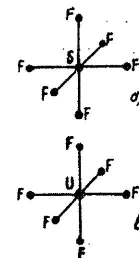


Fig. 18.25. — Molecule cu simetrie octaedrică: *a* — hexaflorură de sulf; *b* — hexaflorură de uraniu.

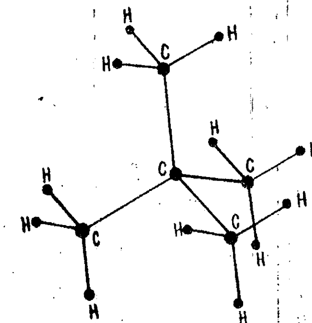


Fig. 18.26. — Molecula de tetrametilmetan.

edrică, cum ar fi, de exemplu, molecula de tetrametilmetan $C(CH_3)_4$ (fig. 18.26), în care atomul central de carbon este legat de patru grupuri CH_3 dispuse simetric. Au simetrie T_d, de asemenea, moleculele anorganice, cum ar fi, de exemplu, $SiCl_4$ GeH_4, $TiCl_4$.

În toate moleculele care aparţin grupurilor cu simetrie cubică există atomi echivalenţi, legături echivalente şi unghiuri echivalente. Sînt tipice ansamblurile de 4, 6 şi 12 mărimi echivalente, de exemplu patru legături C—H şi şase unghiuri H—C—H pentru metan şi patru legături C—C şi 12 legături C—H pentru tetrametilmetan. Un rol deosebit de important îl joacă echivalenţa celor patru legături simple ale atomului de carbon cu alţi atomi, care reprezintă rezultatul distribuţiei tetraedrice a densităţii electronice în jurul acestui atom (vezi cap. 26, p. 949).

§ 18.6. CONCLUZII GENERALE CU PRIVIRE LA SIMETRIA MOLECULELOR

Ca urmare a considerării grupurilor punctuale obţinem clasificarea lor, prezentată în tabela 18.1. În tabelă sînt incluse şi grupurile punctuale cu simetrie maximă posibilă, corespunzătoare simetriei sferice (simetria sferei). Sfera are un număr infinit de axe de simetrie de ordin infinit care trec prin centru şi ansamblul tuturor rotaţiilor posibile în jurul acestor axe for-

Tabela 18.1

Clasificarea grupurilor punctuale

Felul grupurilor	Axele de simetrie	Grupuri punctuale							Observații	Tensorul polarizabilității
Grupuri cu simetrie joasă	Ordinul $n \leqslant 2$	C_1 (1)		$C_{1v} = C_s$ (2)					Grupuri cristaline	$\alpha_x \neq \alpha_y \neq \alpha_z$
		C_2 (2)	$S_2 = C_i$(2)	C_{2v} (4)	D_2 (4)		C_{2h}(4)	D_{2h} (8)	Idem	
Grupuri cu simetrie medie	O singură axă de ordinul $n \geqslant 3$	C_3 (3)		C_{3v} (6)	D_3 (6)		C_{3h}(6)	D_{3h} (12)	,,	
		C_4 (4)	S_4 (4)	C_{4v} (8)	D_4 (8)	$S_{4v} = D_{2d}$(8)	C_{4h}(8)	D_{4h} (16)	,,	
		C_5 (5)		C_{5v} (10)	D_5 (10)		C_{5h}(10)	D_{5h} (20)		$\alpha_x = \alpha_y \neq \alpha_z$
		C_6 (6)	S_6 (6)	C_{6v} (12)	D_6 (12)	$S_{6v} = D_{3d}$(12)	C_{6h}(12)	D_{6h} (24)	,,	
		.... $[C_\infty]$	....	.... $C_{\infty v}$	.... $[D_\infty]$	....	.... $[C_{\infty h}]$	.... $D_{\infty h}$		
Grupuri cu simetrie înaltă	Cîteva axe de ordinul $n \geqslant 3$				T (12) O (24) I (60)	T_d (24)		T_h (24) O_h (48) I_h (20)	,, ,,	$\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$
	Număr infinit de axe				$[\Pi_\infty]$			$[\Pi_{\infty h}]$		
Momentul de dipol		$P \neq 0$	$P = 0$	$P \neq 0$	$P = 0$	$P = 0$	$P = 0$	$P = 0$		

Grupurile luate în paranteze patrate nu se pot realiza în cazul moleculelor.

mează grupul rotațiilor tridimensionale (vezi p. 83), notat cu π_∞. Adăugînd la acest grup planele de simetrie care trec prin centru, obținem grupul rotațiilor tridimensionale însoțite de oglindiri (grupul ortogonal complet), notat cu $\pi_{\infty h}$, care conține inversiunea. Au simetrie $\pi_{\infty h}$ atomii.

Pentru fiecare grup punctual este indicat ordinul respectiv. Modul de întocmire al tabelei permite o comparare ușoară între grupurile de complexitate diferită. Primele două coloane corespund grupurilor C_n și S_n; următoarea coloană grupurilor C_{nv}. În coloana grupurilor diedrului, care conțin numai rotații, sînt incluse și grupurile T, O, I și π_∞, care și ele conțin numai rotații. Urmează apoi grupurile pentru care există plane care împart pe jumătate unghiurile dintre axele de ordinul doi. În sfîrșit, ultimele două coloane corespund grupurilor C_{nh} și D_{nh}. În tabelă sînt indicate grupurile posibile pentru cristale. Numărul lor total este 32 (vezi p. 610).

Grupurile cu simetrie minimă și grupurile C_n, S_n, C_{nh} pentru $n \geqslant 3$ sînt abeliene, toate celelalte grupuri sînt neabeliene și pentru moleculele corespunzătoare sînt posibile tipuri degenerate de simetrie (vezi p. 85 și p. 610). Dintre grupurile abeliene, pentru grupurile cu simetrie inferioară se obțin numai tipuri nedegenerate de simetrie, iar pentru grupurile C_n, S_n și C_{nh} pentru $n \geqslant 3$ sînt posibile tipuri dublu degenerate de simetrie de un tip aparte (tipuri de simetrie distinct-degenerate, vezi p. 616, și amănunte în cap. 22, p. 785).

O importanță deosebită pentru molecule și cristale prezintă existența centrului de simetrie. Așa cum am văzut, în cazul sistemelor atomice cu un centru de simetrie, adică aparținînd grupurilor punctuale care conțin inversiunea, stările se împart în pare și impare (vezi p. 86) și are loc o interdicție alternativă (vezi p. 135) *. Grupurile care conțin inversiunea și din categoria cărora fac parte sistemele cu centru de simetrie sînt trecute în tabela 18.1 cu caractere grase. Astfel avem grupurile C_{nh} și D_{nh} (pentru n par), S_n și $S_{nv}\left(\text{pentru } n \text{ par și } \frac{n}{2} \text{ impar}\right)$, T_h, O_h, I_h, $C_{\infty h}$, $D_{\infty h}$, $\Pi_{\infty h}$. Printre grupurile posibile, pentru cristale avem 11 asemenea grupuri. Este important de observat că centrul de simetrie lipsește în cazul moleculelor aparținînd grupurilor C_{nh}, D_{nh} (pentru n impar), T_d și $C_{\infty v}$; o serie de exemple de asemenea molecule a fost dată în paragrafele precedente.

O caracteristică destul de importantă a moleculei este momentul ei de dipol. Moleculele pentru care momentul de dipol respectiv este nul nu pot prezenta spectre de rotație pură în absorbție și emisie (vezi § 17.6, p. 583). În cazul lipsei momentului de dipol, moleculele biatomice nu pot avea nici spectre de vibrație în absorbție și emisie (vezi tot acolo, p. 582). Existența sau lipsa momentului de dipol este legată direct de simetria moleculei. Pentru molecule care se bucură de simetrie și care au un moment de

* Conform acestei interdicții, tranzițiile permise pentru radiația de dipol sînt interzise pentru radiațiile magnetică și de cvadripol și invers. În cazul spectrelor Raman, regulile de selecție sînt aceleași ca și pentru radiația de cvadripol. Aceasta conduce la o interdicție alternativă pentru spectrele de vibrație, cele infraroșii și cele Raman (vezi cap. 23, p. 810).

dipol, direcția acestuia din urmă este determinată integral sau parțial tocmai de această simetrie.

Momentul de dipol al moleculei nu trebuie să varieze în cazul efectuării operațiilor de simetrie care transformă molecula identic. În cazul lipsei simetriei (grupul C_1), momentul în cauză poate fi orientat în mod arbitrar. În cazul în care există numai plane de simetrie (grupul C_s), el trebuie să se găsească într-un asemenea plan. În cazul existenței unei axe de simetrie de rotație (grupurile C_n și C_{nv}, inclusiv grupul $C_{\infty v}$), el trebuie să fie orientat de-a lungul acestei axe de simetrie. Numai pentru aceste grupuri momentul de dipol rămîne neschimbat față de toate operațiile de simetrie ale grupului și poate fi diferit de zero. Pentru toate celelalte grupuri, momentul de dipol trebuie să fie nul, deoarece aceste grupuri conțin operații de simetrie care modifică direcția momentului de dipol.

Într-adevăr, în cazul în care există două sau mai multe axe de simetrie, momentul de dipol, orientat după una dintre axe, își modifică orientarea în cazul în care se efectuează o rotație în jurul unei alte axe. Aceasta condiționează egalitatea cu zero a momentului de dipol pentru grupurile D_n, S_{nv}, T, O, I și Π_∞. Dacă există o singură axă preferențială, atunci, cu ocazia aplicării operațiilor σ_h și $S_n = \sigma_h C_n$, momentul de dipol, orientat în virtutea simetriei de-a lungul acestei axe, își inversează semnul. Prin urmare, el trebuie să fie egal cu zero pentru grupurile C_{nh} și S_n. În sfîrșit, momentul de dipol orientat într-un mod arbitrar își modifică semnul cu ocazia inversiunii, prin urmare el este nul în cazul existenței unui centru de simetrie, în particular în cazul grupului C_i. Egalitatea cu zero a momentului de dipol pentru grupurile cu simetrie maximă D_{nh}, T_h, O_h, I_h și $\Pi_{\infty h}$ rezultă din faptul că ele includ în calitate de subgrupuri grupuri pentru care momentul de dipol este nul chiar pentru simetrii mai joase.

În partea de jos a tabelei 18.1 s-a menționat grupurile pentru care momentul de dipol **P** este diferit de zero ($P \neq 0$) și pentru care este egal cu zero ($P = 0$).

O altă caracteristică importantă a moleculei este polarizabilitatea ei, descrisă de tensorul simetric al polarizabilității $\alpha_{\beta\gamma}$ ($\beta, \gamma = x, y, z$), avînd componentele

$$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{yz} = \alpha_{zy}, \alpha_{zx} = \alpha_{xz} \tag{18.31}$$

(vezi § 17.7). Existența simetriei impune anumite condiții tensorului de polarizabilitate.

În cazul în care moleculele au cîteva axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$, componentele diagonale ale tensorului sînt aceleași, iar cele nediagonale nule. Axele x, y, z, pentru oricare orientare, sînt axe principale de polarizabilitate. Notînd polarizabilitățile principale prin α_x, α_y și α_z, avem

$$\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha \quad \text{(cîteva axe de simetrie de ordinul } n \geqslant 3\text{)}. \tag{18.32}$$

În cazul existenței unei axe preferențiale de simetrie de ordin $n \geqslant 3$ (dacă se alege această axă drept axă z), componentele α_{xx} și α_{yy} sînt egale între ele, iar componentele nediagonale se anulează, adică axele x, y, z sînt axe principale de polarizabilitate, iar $\alpha_{xx} = \alpha_x$, $\alpha_{yy} = \alpha_y$ și $\alpha_{zz} = \alpha_z$ reprezintă polarizabilitățile principale. Avem

$$\alpha_x = \alpha_y \neq \alpha_z \quad \text{(o axă de simetrie de ordinul } n \geqslant 3\text{)}. \tag{18.33}$$

În sfîrșit, în cazul în care există numai axe de simetrie de ordin $n \leqslant 2$ componentele diagonale, în general vorbind nu sînt egale între ele. Alegînd axele x, y, z drept axe principale de polarizabilitate, avem

$$\alpha_x \neq \alpha_y \neq \alpha_z \quad \text{(axe de simetrie de ordinul } n \leqslant 2\text{)}. \tag{18.34}$$

Observăm că, în conformitate cu cele trei tipuri de grupuri punctuale, tensorul polarizabilității poate fi și el de trei tipuri.

Reprezentînd tensorul polarizabilității cu ajutorul elipsoidului de polarizabilitate (vezi § 17.7, p. 593), obținem în cazul (18.32) o sferă, în cazul (18.33) un elipsoid de rotație și în cazul (18.34) un elipsoid cu toate cele trei semiaxe diferite.

Rezultatele arătate mai sus se obțin din condiția de invarianță a tensorului polarizabilității, adică din condiția conform căreia tensorul polarizabilității nu trebuie să se modifice în urma aplicării operațiilor de simetrie. În cazul simetriei cubice există trei axe echivalente perpendiculare între ele, ceea ce conduce la (18.32) (același rezultat se obține și pentru grupul icosaedrului). În cazul în care există o axă preferențială de simetrie de ordin $n \geqslant 3$, o dată cu efectuarea rotațiilor în jurul acestei axe, coordonatele x și y se transformă între ele, fapt care conduce la relațiile $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$, adică la (18.33). În cazul lipsei unor axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$ nu există cauze care să determine egalitatea a două sau a tuturor celor trei axe principale de polarizabilitate; de aceea, în general vorbind, au loc relațiile (18.34). Menționăm că în virtutea simetriei, pentru toate grupurile avînd o axă de simetrie C_2 de ordinul doi, una dintre axele principale ale tensorului polarizabilității coincide cu această axă, iar pentru grupurile C_{2v}, D_2 și D_{2h} și alte două axe principale sînt orientate într-un mod bine determinat; în cazul grupului C_{2v} ele sînt situate în planele σ_v, iar în cazul grupurilor D_2 și D_{2h} ele coincid cu două din axele C_2, perpendiculare pe axa inițială C_2.

În cele ce urmează vom utiliza frecvent clasificarea moleculelor după apartenența lor față de grupurile punctuale, arătate în tabela 18.1*. În particular, în capitolul următor, studiindu-se rotația moleculelor, se va utiliza clasificarea generală a moleculelor după existența axelor de simetrie de ordin $n \leqslant 2$, a unei axe preferențiale de simetrie de ordin $n \geqslant 3$ sau a mai multor axe preferențiale de simetrie de ordin $n \geqslant 3$, adică după apartenența moleculelor la grupurile de simetrie joasă, medie sau înaltă.

* Moleculele nu pot aparține grupurilor ale căror simboluri sînt trecute în paranteze pătrate.

19

Rotația moleculelor și spectrele de rotație

§ 19.1. CARACTERIZAREA GENERALĂ A ROTAȚIEI MOLECULELOR

Caracteristica principală a unei molecule în rotație, privită în prima aproximație ca un corp rigid (vezi § 17.4 p. 570), o constituie *momentele ei de inerție* față de un sistem de coordonate solidar legat cu molecula (fig. 17.4 *a* și *b*). Axele x, y, z ale acestui sistem se aleg în așa fel, încît să reprezinte *axe principale de inerție*. Atunci cele trei momente de inerție I_x, I_y, I_z ale unei molecule N-atomice, luate față de axele principale (momentele principale de inerție*), sînt

$$\left.\begin{aligned} I_x &= \sum_{i=1}^{N} M_i(y_i^2 + z_i^2), \\ I_y &= \sum_{i=1}^{N} M_i(z_i^2 + x_i^2), \\ I_z &= \sum_{i=1}^{N} M_i(x_i^2 + y_i^2), \end{aligned}\right\} \quad (19.1)$$

unde M_i sînt masele nucleelor, iar x_i, y_i, z_i coordonatele lor într-un sistem de coordonate mobil a cărui origine coincide cu centrul de greutate al moleculei.

În felul acesta, momentul de inerție față de axa principală dată este egal cu suma produselor maselor nucleelor prin pătratele distanțelor lor față de această axă. Se admite că așezarea nucleelor este fixă, corespunzătoare configurației de echilibru a moleculei, în conformitate cu modul de tratare a moleculei drept corp rigid. Un asemenea studiu reprezintă, de fapt, o aproximație fizică destul de bună atunci cînd amplitudinile vibrațiilor nucleelor față de pozițiile de echilibru sînt suficient de mici.

De exemplu, pentru molecula de apă H_2O, care aparține grupului punctual C_{2v} și care are forma unui triunghi echilateral (vezi cap. 18, p. 605) cu distanța $r_{HH} = 0{,}9584$ Å $= 0{,}9584 \cdot 10^{-8}$ cm între nucleele atomilor

---

* În cele ce urmează vom vorbi totdeauna despre momente de inerție ale moleculei, înțelegînd prin aceasta momentele principale de inerție.

de hidrogen (adică între protoni) și unghiul $\alpha_{HOH} = 104°27'$ între legături (vezi fig. 19.1),

$$\left.\begin{aligned} I_x &= M_H y_1^2 + M_H y_2^2 + M_0 y_3^2 = 1{,}024\cdot 10^{-40}\ \text{g.cm}^2,\\ I_y &= M_H x_1^2 + M_H x_2^2 = 1{,}921\cdot 10^{-40}\ \text{g.cm}^2,\\ I_z &= M_H (x_1^2 + y_1^2) + M_H (x_2^2 + y_2^2) + M_0 y_3^2 = 2{,}947\cdot 10^{-40}\ \text{g.cm}^2. \end{aligned}\right\} \quad (19.2)$$

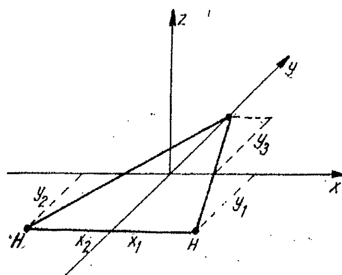


Fig. 19.1. — Distanța dintre atomii de O și H față de axele de inerție în molecula H_2O.

În cazul particular dat, axele principale de simetrie sînt alese în așa fel, încît axa y este o axă de simetrie a moleculei (axa C_2), axa x este situată în planul moleculei (planul $\sigma^{(1)}$), iar axa z este perpendiculară pe acest plan. Pentru o asemenea alegere a axelor, $x_3=0$ și $z_1 = z_2 = z_3 = 0$; indicii 1 și 2 se referă la atomii de hidrogen cu masa M_H, iar indicele 3 la atomul de oxigen cu masa M_0. În virtutea simetriei configurației de echilibru, $x_1 = -x_2$ și $y_1 = y_2$. Coordonatele x și y sînt legate prin relații care rezultă imediat din figura 19.1:

$$\begin{aligned} r_{OH} &= \sqrt{(y_3 - y_1)^2 + x_1^2} = \sqrt{(y_3 - y_2)^2 + x_2^2};\\ \operatorname{tg}\frac{\alpha_{HOH}}{2} &= \frac{x_1}{y_3 - y_1} = -\frac{x_2}{y_3 - y_2}. \end{aligned} \quad (19.3)$$

Poziția centrului de greutate satisface condițiile

$$\begin{aligned} M_1 y_1 + M_2 y_2 + M_3 y_3 &= M_H (y_1 + y_2) + M_0 y_3 = 0,\\ M_1 x_1 + M_2 x_2 &= M_H (x_1 + x_2) = 0. \end{aligned} \quad (19.4)$$

Datorită faptului că molecula este plană, $I_z = I_x + I_y$ (amănunte în legătură cu aceasta vezi mai jos, § 19.4, p. 651).

Posibilitatea unei asemenea alegeri a axelor este determinată de simetria moleculei. În cazul general, nucleele nu sînt așezate simetric față de axele principale și axele alese arbitrar nu sînt axe principale de inerție. După cum se știe, în cazul unei orientări arbitrare a axelor

mobile x', y', z', proprietățile dinamice ale corpului rigid se caracterizează prin *tensorul momentului de inerție*, un tensor simetric de ordinul doi, avînd componentele

$$\left.\begin{aligned} I'_{xx} &= \sum_{i=1}^{N} M_i (y_i'^2 + z_i'^2),\ I'_{yy} = \sum_{i=1}^{N} M_i (z_i'^2 + x_i'^2),\ I'_{zz} = \sum_{i=1}^{N} M_i (x_i'^2 + y_i'^2),\\ I'_{xy} &= I'_{yx} = -\sum_{i=1}^{N} M_i x_i' y_i',\ I'_{yz} = I'_{zy} = -\sum_{i=1}^{N} M_i y_i' z_i',\ I'_{zx} = I'_{xz} = -\sum_{i=1}^{N} M_i z_i' x_i', \end{aligned}\right\} \quad (19.5)$$

care se obțin din relația liniară dintre componentele momentului cinetic $\mathbf{M}_p$ și componentele vitezei unghiulare $\boldsymbol{\omega}$.

Într-adevăr, pentru un sistem de particule

$$\mathbf{M}_p = \sum_{i=1}^{N} [\mathbf{R}_i\ M_i v_i], \quad (19.6)$$

unde $\mathbf{R}_i$ este raza vectoare și v_i viteza particulei i, și dacă distanțele dintre particule rămîn neschimbate,

$$v_i = [\boldsymbol{\omega}\, \mathbf{R}_i]. \quad (19.7)$$

Introducînd (19.7) în (19.6), avem

$$\mathbf{M}_p = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{M}_i [\mathbf{R}_i[\boldsymbol{\omega}\mathbf{R}_i]] = \sum_{i=1}^{N} M_i \{\boldsymbol{\omega}\cdot\mathbf{R}_i^2 - \mathbf{R}_i (\mathbf{R}_i\, \boldsymbol{\omega})\}, \quad (19.8)$$

ceea ce, sub formă dezvoltată, conduce la relațiile

$$\left.\begin{aligned} M_{px'} &= \left\{\sum_{i=1}^{N} M_i (y_i'^2 + z_i'^2)\right\}\omega_{x'} - \left\{\sum_{i=1}^{N} M_i x_i' y_i'\right\}\omega_{y'} - \left\{\sum_{i=1}^{N} M_i x_i' z_i'\right\}\omega_{z'},\\ M_{py'} &= -\left\{\sum_{i=1}^{N} M_i y_i' x_i'\right\}\omega_{x'} + \left\{\sum_{i=1}^{N} M_i (z_i'^2 + x_i'^2)\right\}\omega_{y'} - \left\{\sum_{i=1}^{N} M_i y_i' z_i'\right\}\omega_{z'},\\ M_{pz'} &= -\left\{\sum_{i=1}^{N} M_i z_i' x_i'\right\}\omega_{x'} - \left\{\sum_{i=1}^{N} M_i z_i' y_i'\right\}\omega y' + \left\{\sum_{i=1}^{N} M_i (x_i'^2 + y_i'^2)\right\}\omega_{z'}. \end{aligned}\right\} \quad (19.9)$$

Ansamblul coeficienților (19.9) care leagă liniar componentele $M_{px'}$, $M_{py'}$, $M_{pz'}$ ale momentului cinetic cu componentele $\omega_{x'}$, $\omega_{y'}$, $\omega_{z'}$ ale vitezei unghiulare reprezintă tocmai tensorul momentului de inerție. Acest tensor este simetric și poate fi reprezentat intuitiv, ca de altfel orice tensor simetric, prin elipsoidul de inerție, tot astfel după cum tensorul simetric al polarizabilității poate fi reprezentat prin elipsoidul polarizabilității (vezi § 17.7, p. 593).

Pe lîngă componentele diagonale I'_{xx}, I'_{yy}, I'_{zz} — momentele de inerție în raport cu axele corespunzătoare x', y', z' — se obțin și componentele nediagonale $I'_{xy} = I'_{yx}$, $I'_{yz} = I'_{zy}$, $I'_{zx} = I'_{xz}$, așa-zisele *produse de inerție* sau *momente de inerție centrifugale*. Printr-o rotație convenabilă a axelor de coordonate se poate trece totdeauna de la axele x', y', z', orientate arbitrar, la axele x, y, z, față de care produsele de inerție sînt nule, și atunci (19.5) se reduce la (19.1). Acestea sînt axele principale de inerție. Se poate vedea ușor că, în cazul particular considerat al moleculei de apă, produsele de inerție se anulează ca urmare a faptului că $x_1 = -x_2$, $y_1 = y_2$, $x_3 = 0$, $z_1 = z_2 = z_3 = 0$ și $M_1 = M_2 = M_H$, adică axele x, y, z reprezintă într-adevăr axe principale de inerție.

Atunci cînd se vorbește despre momentele de inerție ale moleculei, prin acestea se înțeleg de regulă momentele de inerție (19.1), luate față de axele principale, adică momentele principale de inerție (vezi nota de la p. 633).

Pentru moleculele cele mai ușoare, care conțin atomi de hidrogen, momentele de inerție au ordinul de mărime 10^{-40} g.cm², ca și în cazul moleculei de apă. Pentru molecule mai grele, ele cresc o dată cu creșterea numărului și masei atomilor, cum și cu dimensiunile moleculei, putînd deveni cu unul sau mai multe ordine de mărime mai mari. Problema privind rotația moleculei se reduce aproximativ la problema privind rotația unui corp rigid, avînd momente de inerție date. În cazul rotației unei molecule libere tratate ca un corp rigid, constantele mișcării, adică mărimile care își păstrează valorile neschimbate, sînt momentul cinetic de rotație și energia de rotație. În conformitate cu legile teoriei cuantice, momentul cinetic de rotație și energia de rotație se cuantifică, luînd anumite valori discrete.

Cuantificarea pătratului momentului cinetic de rotație este determinată de formula generală (2.5)

$$\mathbf{M}_p^2 = \hbar^2 J(J+1), \tag{19.10}$$

unde numărul cuantic J, în cazul de față *numărul cuantic de rotație*, ia valorile întregi

$$J = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{19.11}$$

Simultan, în conformitate cu (2.9), se cuantifică proiecția momentului cinetic de rotație pe direcția preferențială, direcție pe care o vom lua drept axă ζ a sistemului de coordonate fix ξ, η, ζ*.

Avem

$$M_{p\zeta} = \hbar m_J, \tag{19.12}$$

unde

$$m_J = J,\ J-1,\ \ldots, -J, \tag{19.13}$$

adică poate lua $2J+1$ valori.

Cuantificarea energiei de rotație a moleculei este legată de cuantificarea momentului cinetic și depinde de numărul gradelor de libertate de rotație, de mărimea momentelor de inerție și de relațiile dintre ele. Energia moleculei depinde de mărimea momentului cinetic și este o funcție a numărului cuantic de rotație, însă nu depinde de mărimea proiecției acestui moment, adică de numărul cuantic m_J. De aceea nivelele de rotație ale unei molecule libere sînt totdeauna degenerate (cu excepția nivelului $J = 0$, pentru care gradul de degenerescență $2J+1 = 1$), ceea ce se datorește orientării arbitrare a momentului cinetic în raport cu sistemul de coordonate fix.

În cazul moleculelor liniare, mișcării de rotație îi corespund două grade de libertate (vezi § 17.4 p. 570). Pentru caracterizarea stării de rotație este suficientă cunoașterea a două numere cuantice J și m_J. În acest caz, rotația are loc (în conformitate cu reprezentările intuitive) în jurul unei axe perpendiculare pe axa moleculei de-a lungul căreia sînt situate nucleele. Momen-

* Notăm cu ξ, η, ζ axele sistemului de coordonate fixat în spațiu, sistemul fix, spre deosebire de axele x, y, z, care se referă la sistemul mobil (vezi § 17.4, p. 570).

tul de inerție luat față de axa moleculei, pe care o alegem drept axă z, este egal evident cu zero, iar momentele de inerție luate față de oricare axă perpendiculară pe aceasta sînt aceleași. Avem

$$I_x = I_y = I, \quad I_z = 0. \tag{19.14}$$

Orientarea axelor x și y în planul perpendicular față de axa z este arbitrară.

Cuantificarea energiei în acest caz se face foarte simplu (vezi § 19.2). Energia de rotație depinde numai de valoarea momentului de inerție I și de numărul cuantic de rotație J.

Pentru moleculele neliniare, mișcării de rotație îi corespund trei grade de libertate (vezi § 17.4, p. 570), de aceea pentru a o caracteriza sînt necesare trei numere cuantice. Rotația moleculei neliniare se poate efectua în conformitate cu reprezentările intuitive de-a lungul oricărei axe care trece prin centrul de greutate. Toate cele trei momente de inerție sînt diferite de zero și sînt posibile trei cazuri de cuantificare a energiei de rotație, în funcție de relația dintre mărimile momentelor de inerție I_x, I_y și I_z.

1. Cazul moleculelor de tip *giroscop sferic*, realizat atunci cînd toate cele trei momente de inerție sînt egale între ele:

$$I_x = I_y = I_z. \tag{19.15}$$

2. Cazul moleculelor de tip *giroscop simetric*, care se realizează atunci cînd două din cele trei momente de inerție sînt egale între ele:

$$I_x = I_y \neq I_z. \tag{19.16}$$

Menționăm că, în conformitate cu (19.14), moleculele liniare pot fi tratate drept molecule de tip giroscop simetric, avînd momentul de inerție $I_z = 0$ (vezi mai jos, p. 649).

3. Cazul moleculelor de tip *giroscop asimetric*, realizat atunci cînd toate cele trei momente de inerție sînt diferite:

$$I_x \neq I_y \neq I_z. \tag{19.17}$$

Cuantificarea energiei de rotație se complică atunci cînd se trece de la primul caz la cel de-al doilea și de la al doilea la cel de-al treilea.

Relația dintre momentele de inerție pentru o moleculă dată depinde de simetria ei și este determinată de apartenența moleculei la un anumit grup punctual (vezi tabela 18.1, p. 628).

Pentru molecule cu o simetrie înaltă, avînd cîteva axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$ (în particular pentru molecule aparținînd grupurilor T_d și O_h), momentele de inerție, luate față de trei axe perpendiculare între ele, sînt aceleași. De aceea *moleculele cu cîteva axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$ sînt molecule de tip giroscop sferic.*

Într-adevăr, moleculele avînd o simetrie cubică (aparținînd grupurilor tetraedric și octaedric) au trei axe echivalente de simetrie, perpendiculare între ele (C_2 pentru grupurile tetraedrului și C_4 pentru grupurile octaedrului, vezi § 18.5) și momentele de inerție în jurul acestor axe trebuie să fie egale. Momentele de inerție sînt egale și în oricare sistem de coordonate rotit ca urmare a proprietăților elipsoidului de inerție, care în acest caz este reprezentat printr-o sferă. Același rezultat se obține și pentru grupurile icosaedrului.

Pentru moleculele avînd o axă preferențială de simetrie de ordin $n \geqslant 3$, această axă este o axă principală de inerție. Momentele de inerție sînt aceleași față de toate axele perpendiculare pe această axă (și care trec prin centrul de greutate situat în mod obligatoriu pe axa de simetrie C_n). În felul acesta, *moleculele avînd o axă de simetrie preferențială de ordin n sînt molecule de tip giroscop simetric*, cu un moment de inerție I_z față de axa de simetrie

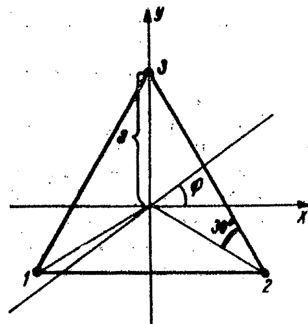


Fig. 19.2. — Determinarea momentelor de inerție pentru trei atomi care formează un triunghi echilateral.

și cu momentele de inerție $I_x = I_y$ față de axele perpendiculare pe axa de simetrie; alegerea orientării axelor x și y este în acest caz arbitrară.

La prima impresie, egalitatea momentelor de inerție ale moleculei față de oricare axe perpendiculare pe axa de simetrie de ordin finit n ($n \geqslant 3$) pare neașteptată. De exemplu, pentru trei atomi identici care formează un triunghi echilateral (fig. 19.2) nu apare evidentă egalitatea momentelor față de axele x și y și față de axa arbitrară care formează unghiul φ cu axa x. Se poate însă ușor verifica că aceste momente de inerție sînt egale. Notînd cu a distanța atomilor față de centrul triunghiului situat pe axa de simetrie C_3 de ordinul trei, obținem (înălțimea triunghiului echilateral este $\frac{3}{2}a$)

$$\left.\begin{aligned} I_x &= M_1y_1^2 + M_2y_2^2 + M_3y_3^2 = M\left(\frac{a}{2}\right)^2 + M\left(\frac{a}{2}\right)^2 + Ma^2 = \frac{3}{2}a^2, \\ I_y &= M_1x_1^2 + M_2x_2^2 = M\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)^2 + M\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)^2 = \frac{3}{2}a^2. \end{aligned}\right\} \quad (19.18)$$

Din egalitatea celor două momente de inerție I_x și I_y față de două axe perpendiculare între ele x și y rezultă că momentul de inerție față de oricare axă situată în planul xy are aceeași valoare. Într-adevăr,

$$I = Ma^2 \sin^2 (30° - \varphi) + Ma^2 \sin^2 (30° + \varphi) + Ma^2 \cos^2 \varphi = \frac{3}{2}a^2. \quad (19.19)$$

Un rezultat analog poate fi obținut pentru oricare poliedru regulat cu $n > 3$. În cazul unei axe de simetrie preferențiale de ordin $n \geqslant 3$, elipsoidul de inerție este un elipsoid de rotație.

Pentru moleculele liniare, care, fiind molecule cu o axă de simetrie preferențială, trebuie să fie molecule de tip giroscop simetric, se anulează momentul de inerție față de această axă (axa moleculei C_∞) și condiția (19.16) se transformă în condiția (19.14).

Pentru molecule care nu au axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$, toate cele trei momente de inerție sînt, de regulă, diferite. În felul acesta, *moleculele avînd axe de simetrie de ordin $n \leqslant 2$ sînt molecule de tip giroscop asimetric.*

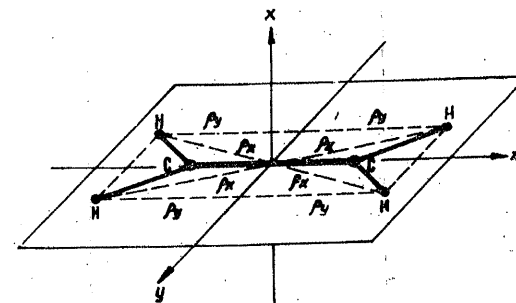


Fig. 19.3. — Distanțele dintre atomii de C și H față de axele principale de inerție în molecula C_2H_4.

Trebuie menționat că clasificarea moleculelor în tipurile (19.15), (19.16) și (19.17) în funcție de relațiile dintre momentele de inerție I_x, I_y, I_z coincide cu clasificarea lor în tipurile (18.32), (18.33) și (18.34) în funcție de relațiile dintre polarizabilitățile principale. Lucrul acesta este natural, deoarece în ambele cazuri molecula se caracterizează printr-un tensor simetric, care trebuie să fie invariant față de operațiile de simetrie ale grupurilor punctuale corespunzătoare.

Drept exemplu de moleculă de tip giroscop sferic poate servi molecula de metan CH_4 (simetria T_d), exemplu de moleculă de tip giroscop simetric ni-l oferă molecula de NH_3 (simetria C_{3v}) iar un exemplu de moleculă de tip giroscop asimetric poate fi observat la molecula de apă H_2O (simetria C_{2v}). Trebuie avut în vedere că pentru o moleculă cu o simetrie mai joasă momentele de inerție pot uneori coincide riguros sau aproximativ, datorită unor cauze care nu depind de simetria moleculei (coincidență „accidentală"). De exemplu, în cazul moleculei C_2H_4 aparținînd grupului de simetrie D_{2h}, căruia îi corespund modelele de giroscop asimetric, momentul de inerție față de axa moleculei C—C (axa z, vezi fig. 19.3), determinat numai de atomii ușori H, este foarte mic, iar celelalte două momente de inerție (față de axele x și y) sînt aproape egale; deosebirea dintre ele este determinată numai de deosebirea dintre distanțele ρ_x și ρ_y ale atomilor H față de axele x și y.

Clasificarea expusă a moleculelor în giroscoape sferice simetrice și asimetrice este valabilă numai pentru moleculele care pot fi tratate aproximativ ca niște corpuri rigide: pentru moleculele *cvasirigide*. Pentru moleculele în care sînt posibile rotațiile interne ale unora dintre părțile constituente față de altele (vezi § 18.1, p. 602), de asemenea și regrupările interioare, este necesară o clasificare specială, care ține seama de faptul că de scheletul moleculei pot fi legate

giroscoape de tip diferit, simetrice și asimetrice. O asemenea clasificare a fost dată de Godnev [110]. În capitolul de față ne vom limita la tratarea moleculelor cvasirigide. În capitolul 21, consacrat vibrațiilor moleculelor poliatomice, vom analiza și unele probleme legate de rotația internă și de regrupările interne (vezi § 21.8, p. 764).

Caracteristicile principale ale nivelelor de rotație ale moleculei și așezarea acestor nivele depind în mod substanțial de tipul la care aparține molecula. Caracteristici comune ale nivelelor de rotație moleculare pentru toate tipurile de molecule sînt valorile numerelor cuantice J și m_J, care determină, în conformitate cu (19.10)—(19.13), cuantificarea pătratului momentului mecanic de rotație și a proiecției lui legate de simetria sferică a unui sistem liber. Nivelele de rotație caracterizate prin valori consecutive ale lui J au o simetrie opusă față de inversarea coordonatelor tuturor nucleelor și se împart în *pozitive* și *negative* față de operația respectivă de simetrie. În felul acesta, fie nivelele cu J par ($J = 0, 2, 4, \ldots$) sînt pozitive, iar nivelele cu J impar ($J = 1, 3, 5, \ldots$) negative, fie invers, nivelele cu J par sînt negative iar cele cu J impar pozitive.

Împărțirea nivelelor de rotație în pozitive și negative este legată de faptul dacă funcția de undă totală a moleculei (17.66) își schimbă sau nu semnul cu ocazia oglindirii tuturor coordonatelor în origine. Mai importantă este această clasificare pentru moleculele liniare, deoarece oglindirea în origine înseamnă modificarea orientării axei moleculei liniare în cea opusă. Mai tîrziu vom reveni asupra acestei chestiuni (vezi § 19,9, p. 679, și § 25.4, p. 915).

În paragrafele următoare vom analiza nivelele de rotație și tranzițiile dintre ele (§ 19.2—19.6) pentru molecule de diverse tipuri). Ultimele paragrafe ale capitolului sînt consacrate unor rezultate privind studiul spectrelor de rotație (§ 19.7), cum și problemelor privind influența cîmpurilor exterioare (§ 19.8) și a momentelor nucleelor (§ 19.9) asupra nivelelor de rotație și asupra spectrelor de rotație.

În capitolul de față ne vom limita la tratarea moleculelor pentru care momentul cinetic electronic total este nul și de aceea momentul cinetic total (fără luarea în considerare a spinilor nucleelor) este un moment de rotație pură. Din categoria unor asemenea molecule face parte majoritatea moleculelor stabile din punct de vedere chimic și aflate în starea electronică fundamentală (vezi p. 944 și 486).

§ 19.2. NIVELELE DE ROTAȚIE ȘI TRANZIȚIILE DE ROTAȚIE ÎN CAZUL MOLECULELOR LINIARE

Nivelele de energie de rotație ale unei molecule liniare, pot fi ușor găsite folosind reprezentările intuitive.

Molecula liniară se rotește în jurul unei axe perpendiculare pe axa moleculei și care trece prin centrul de greutate. Momentul cinetic $\mathbf{M}_p$ este orientat după axa de rotație, iar energia de rotație este

$$E = \frac{\mathbf{M}_p^2}{2I}. \tag{19.20}$$

Aici I este momentul de inerție în raport cu axa de rotație, avînd expresia

$$I = \sum_{i=1}^{N} M_i R_i^2, \tag{19.21}$$

unde R_i este distanța nucleelor față de centrul de greutate al moleculei.

Într-adevăr, energia de rotație a moleculei reprezintă energia cinetică de rotație a nucleelor și este ($\mathbf{v}_i \perp \mathbf{R}_i$)

$$E = T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} M_i v_i^2 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} M_i R_i^2 \omega^2 = \frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{N} M_i R_i^2\right)\omega^2 = \frac{1}{2} I\omega^2, \tag{19.22}$$

unde $\omega = \frac{d\varphi}{dt} = \dot{\varphi}$ este viteza unghiulară, iar mărimea momentului cinetic $M_p = \sum_{l=1}^{N} R_i M_i v_i = \left(\sum_{i=1}^{N} M_i R_i^2\right)\omega = I\omega$, adică $I\omega^2 = I\left(\frac{M_p}{I}\right)^2 = \frac{\mathbf{M}_p^2}{I}$, și obținem (19.20).

Relația (19.20) dintre energie și pătratul momentului mecanic rămîne valabilă și în teoria cuantică. Introducînd valoarea lui $\mathbf{M}_p^2$ în conformitate cu (19.10) obținem pentru cuantificarea energiei de rotație expresia

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1), \tag{19.23}$$

unde

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\,\text{erg} = \frac{h}{8\pi^2 I}\,\text{s}^{-1} = \frac{h}{8\pi^2 I_c}\,\text{cm}^{-1} \tag{19.24}$$

este *constanta de rotație*, care determină valorile absolute ale energiei de rotație pentru o moleculă liniară. Cu ocazia studierii spectrelor optice, în particular a spectrelor infraroșii, constanta B se exprimă în numere de undă, iar atunci cînd este vorba de spectre din domeniul frecvențelor radio în unități de frecvență (de obicei în MHz; 1 MHz = 10^6 Hz = 10^6s^{-1}). Numeric

$$B = \frac{2{,}80.10^{-39}}{I}\,\text{cm}^{-1} = \frac{0{,}83.10^{-28}}{I}\,\text{s}^{-1} = \frac{0{,}83.10^{-34}}{I}\,\text{MHz}. \tag{19.25}$$

Formula (19.23) determină ansamblul nivelelor de energie de rotație (fig. 19.4):

$J = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$E = 0$	$2B$	$6B$	$12B$	$20B$	$30B$	$42B$	$56B$	$72B$	$90B$	$110B$

(19.26)

Distanțele dintre nivelele consecutive de energie cresc proporțional cu numărul cuantic J:

$$E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1). \tag{19.27}$$

Valoarea absolută a distanțelor dintre nivelele de energie de rotație, determinată de valoarea constantei B, este invers proporțională cu momentul de inerție I al moleculei. De aceea ea este cu atît mai mică cu cît molecula este mai grea și cu cît dimensiunile moleculei sînt mai mari. Pentru cazul

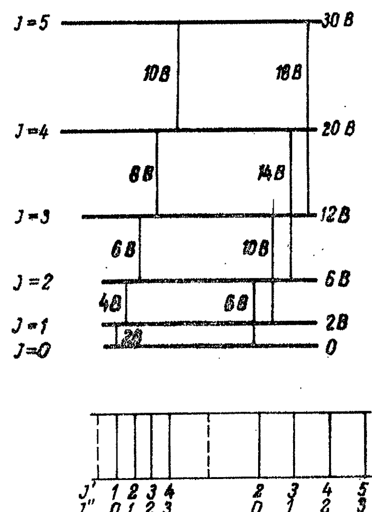


Fig. 19.4. — Nivelele de energie de rotație și tranzițiile dintre ele pentru o moleculă liniară.

cel mai important al moleculei biatomice, momentul de inerție este

$$I = M\rho^2, \tag{19.28}$$

unde $M = \dfrac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ este masa redusă a moleculei, iar ρ distanța dintre nuclee (vezi (19.22) și cel de-al doilea termen din (17.40)).

Pentru molecula de hidrogen H_2 masa redusă $M = \dfrac{M_H}{2} = 0{,}84\cdot10^{-24}$g, iar distanța dintre nuclee (în starea electronică fundamentală) este $0{,}74\text{Å} = 0{,}74\cdot10^{-8}$cm, prin urmare $I = 0{,}84\cdot10^{-24}\cdot0{,}74^2\cdot10^{-16} = 0{,}46\cdot10^{-40}$ g.cm². Constanta de rotație, exprimată în cm⁻¹, în conformitate cu (19.25) este

$$B = \frac{2{,}80\cdot10^{-39}}{0{,}46\cdot10^{-40}} \approx 60\,\text{cm}^{-1}, \tag{19.29}$$

ceea ce dă o distanță între nivelele $J=0$ și $J=1$ egală cu 120 cm⁻¹, valoare care a fost utilizată în capitolul 17 pentru evaluarea ordinului de mărime a raportului dintre energia de rotatie și cea electronică (vezi p. 562).

Pentru molecule biatomice mai grele, B descrește, în primul rînd ca urmare a creșterii masei. Distanțele dintre nuclee cresc o dată cu masa, deși relativ mai lent, lucru care contribuie de asemenea la descreșterea lui B. De exemplu, pentru molecula J_2 (în stare electronică fundamentală) avem

$$\rho = 2{,}667\,\text{Å} = 2{,}667\cdot10^{-8}\,\text{cm},\ M = \frac{M_J}{2} = \frac{127}{2}M_H = 63{,}5\cdot1{,}67\cdot10^{-24}\,\text{g} = 1{,}06\cdot10^{-22}\,\text{g},$$

prin urmare $I = 1{,}06\cdot10^{-22}\cdot2{,}667^2\cdot10^{-16} = 0{,}75\cdot10^{-37}$g.cm². De aici

$$B = \frac{2{,}80\cdot10^{-39}}{0{,}75\cdot10^{-37}} = 0{,}037\,\text{cm}^{-1} = 1{,}12\cdot10^9\,\text{Hz} = 1\,120\,\text{MHz}. \tag{19.30}$$

În felul acesta în comparație cu molecula de hidrogen, momentul de inerție este cu trei ordine de mărime mai mare, iar constanta de rotație cu trei ordine de mărime mai mică.

Pentru moleculele poliatomice liniare, momentele de inerție se calculează după formula generală (19.21). De exemplu, pentru molecula CO_2, în care atomii de oxigen sînt dispuși simetric față de atomul central de carbon (vezi fig. 18.1 *a*, p. 599), situat în centrul de greutate al moleculei $I = 2M_0\rho_{CO}^2$ unde M_0 este masa atomului de oxigen iar ρ_{CO} lungimea legăturii C — O. $M_0 = 16\cdot1{,}67\cdot10^{-24}\,\text{g} = 2{,}68\cdot10^{-23}$ g; $\rho_{CO} = 1{,}16\,\text{Å} = 1{,}16\cdot10^{-8}$ cm, de unde $I = 2\cdot2{,}68\cdot10^{-23}\cdot1{,}16^2\cdot10^{-16}\,\text{g}\cdot\text{cm}^2 = 7{,}1\cdot10^{-39}\,\text{g}\cdot\text{cm}^2$ și

$$B = \frac{2{,}80\cdot10^{-39}}{7{,}1\cdot10^{-39}} = 0{,}394\,\text{cm}^{-1} = 1{,}18\cdot10^{10}\,\text{Hz} = 11800\,\text{MHz}. \tag{19.31}$$

Așa cum s-a menționat în paragraful precedent (vezi p. 636), energia unei molecule libere nu depinde de valoarea numărului cuantic m_J. În același timp, ansamblul numerelor cuantice J și m_J determină perfect starea de rotație a unei molecule liniare cu două grade de libertate, cum și gradul de degenerescență g_J al nivelelor de energie egal cu numărul valorilor posibile ale lui m_J pentru un J dat, adică $2J+1$. Pentru nivelele de rotație consecutive avem ponderile statistice $g_J = 2J + 1\ (J = 0, 1, 2, \ldots)$.

În cazul unui echilibru termic, numărul moleculelor în stări de rotație cu o valoare dată a lui J este determinat de formula (vezi (5.17)) *

$$n_J = (2J+1)\,n_0\,e^{-\frac{E_J}{kT}} = (2J+1)\,n_0\,e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}, \tag{19.32}$$

unde prin n_0 s-a notat populația nivelului de rotație fundamental ($J = 0$), pentru care ponderea statistică $g_0 = 1$, iar energia $E_0 = 0$.

* Formula nu este valabilă pentru molecule care au un centru de simetrie. Asemenea molecule conțin nuclee echivalente ponderile statistice depind de valoarea spinului acestor nuclee și este necesară o tratare specială care să țină seama de proprietățile de simetrie (amănunte vezi mai jos, p. 677).

Spectre de rotație pură, în absorbție și emisie, pot prezenta toate moleculele liniare cu moment de dipol constant diferit de zero. Asemenea molecule sînt moleculele liniare care nu au un centru de simetrie, adică cele care prezintă o simetrie $C_{\infty v}$ (vezi mai înainte § 18.6, p. 630).

Tranzițiile de rotație pură, posibile în cazul radiației de dipol, sînt determinate de regula de selecție (vezi (4.156))

$$\Delta J = \pm 1, \tag{19.33}$$

adică se combină numai nivelele de rotație vecine. În conformitate cu formula (19.27), frecvențele tranzițiilor posibile sînt

$$\left.\begin{matrix} J'' - J' & 0-1 & 1-2 & 2-3 & 3-4 & 4-5 & 5-6\ldots \\ \Delta E_{J,J+1} & 2B & 4B & 6B & 8B & 10B & 12B\ldots \end{matrix}\right\} \tag{19.34}$$

Obținem un spectru format dintr-o serie de linii echidistante (în scara frecvențelor), reprezentat schematic în partea de jos a figurii 19.4 (în stînga). Pentru spectrele Raman, regula de selecție este diferită, și anume (vezi (4.158)); sînt interzise în plus tranzițiile $\Delta J = \pm 1$ *

$$\Delta J = \pm 2, \tag{19.35}$$

cu alte cuvinte tranzițiile nu au loc între nivele vecine, ci între nivele ale căror numere cuantice de rotație diferă cu două unități. În conformitate cu (19.23), avem

$$E_{J+2} - E_J = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) = 4B\left(J + \frac{3}{2}\right). \tag{19.36}$$

Frecvențele tranzițiilor posibile sînt

$$\left.\begin{matrix} J'' - J' & 0-2 & 1-3 & 2-4 & 3-5 & 4-6\ldots \\ \Delta E_{J,J+2} & 6B & 10B & 14B & 18B & 22B\ldots \end{matrix}\right\}, \tag{19.37}$$

ceea ce dă un spectru format de asemenea din linii echidistante, însă prezentînd intervale (în scara frecvențelor) $4B$. Acest spectru este reprezentat în partea de jos a figurii 19.4 (în dreapta). Pot prezenta spectru Raman de rotație pură toate moleculele liniare, atît cu centru de simetrie, cît și fără centru de simetrie, adică molecule care aparțin grupului $D_{\infty h}$ sau grupului $C_{\infty v}$.

Așa cum s-a menționat mai sus tratarea unei molecule în rotație ca un corp rigid este numai aproximativă. În realitate, distanțele dintre nuclee nu sînt fixe. În timpul rotației moleculei, ele se măresc ca urmare a *întinderii centrifugale*. Evident că acest efect este cu atît mai mare, cu cît din punctul de vedere clasic viteza unghiulară de rotație este mai mare, adică cu cît numărul cuantic de rotație J este mai mare. Dat fiind că distanțele dintre

* Între nivelele pozitive și cele negative (vezi p. 640, de asemenea [46], p. 67).

nuclee cresc ca urmare a rotației, constanta de rotație B se micșorează o dată cu creșterea lui J. Calculul aproximativ al întinderii centrifugale, care de altfel este mică, poate fi efectuat cu ajutorul teoriei perturbațiilor din mecanica cuantică și conduce la următoarea formulă pentru energia de rotație:

$$E_J = BJ(J+1) - D[J(J+1)]^2. \tag{19.38}$$

În felul acesta formula (19.38) conține în afară de termenul pătratic un termen de gradul patru în raport cu numărul cuantic de rotație J. Ea poate fi transcrisă sub forma

$$E_J = [B - DJ(J+1)]\, J(J+1) = B_J\, J(J+1), \tag{19.39}$$

unde mărimea

$$B_J = B - DJ(J+1) \tag{19.40}$$

nu este riguros constantă; ea se micșorează o dată cu creșterea lui J. În conformitate cu formula (19.38) sau (19.39) energia de rotație crește o dată cu creșterea lui J, însă, ce e drept, mai lent decît o indică formula (19.23).

În cazul unor J mari, frecvențele tranzițiilor se micșorează și de aceea liniile spectrului de rotație nu mai sînt echidistante, ci se apropie treptat. Constanta D este totdeauna foarte mică și nu depășește $10^{-4} B$, de aceea ea trebuie luată în considerare numai în cazul valorilor mari ale lui J.

§ 19.3. NIVELELE DE ROTAȚIE ALE MOLECULELOR DE TIP GIROSCOP SFERIC

Cazul cel mai simplu de rotație a moleculelor poliatomice neliniare este rotația moleculelor de tip giroscop sferic, adică a moleculelor pentru care toate cele trei momente de inerție sînt egale între ele (vezi (19.15)). Așa cum am arătat (p. 637), acest caz se realizează pentru molecule care se bucură de cîteva axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$, de exemplu pentru molecula de metan CH_4 (simetria T_d). Un alt exemplu ni-l oferă molecula de hexaflorură de uraniu UF_6 (simetrie O_h).

Nivelele de rotație ale moleculei de tip giroscop sferic pot fi găsite cu ușurință dacă se pornește de la expresia clasică a energiei de rotație a moleculei cu trei momente de inerție diferite de zero. Această expresie este de forma

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{M_{px}^2}{I_x} + \frac{M_{py}^2}{I_y} + \frac{M_{pz}^2}{I_z}\right), \tag{19.41}$$

unde M_{px}, M_{py}, M_{pz} sînt componentele momentului mecanic după axele mobile; drept asemenea axe se iau axele principale de inerție iar I_x, I_y, I_z reprezintă momentele corespunzătoare de inerție luate în raport cu aceste axe.

Energia de rotație a moleculei, tratată ca un corp rigid, este egală cu energia cinetică (vezi (19.5) — (19.9)) :

$$E = T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} M_i v_i^2 = \frac{1}{2}\sum_{i-1}^{N} M_i [\omega \mathbf{R}_i]^2 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} M_i \boldsymbol{\omega} [\mathbf{R}_i [\omega \mathbf{R}_i]] = \frac{1}{2}\omega \mathbf{M}_p = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}^{N} I'_{\alpha\beta}\,\omega_\alpha\,\omega_\beta, \qquad (19.42)$$

unde $\alpha, \beta = x', y', z'$. Introducînd axele principale de inerție

$$E = T = \frac{1}{2}\sum_{\alpha} I_\alpha \omega_\alpha^2 = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 \qquad (19.43)$$

și utilizînd valorile $\omega_\alpha = \frac{M_{p\alpha}}{I_\alpha}$ (formula (19.9) în sistemul axelor principale se reduce la $M_{px} = I_x\ \omega_x,\ M_{py} = I_y\ \omega_y,\ M_{pz} = I_z\ \omega_z$), obținem (19.41).

În teoria pe baza mecanicii cuantice, expresiei clasice (19.41) a energiei de rotație îi corespunde operatorul (17.62). În cazul unei tratări mai riguroase, coeficienții din (17.62) reprezintă valorile efective ale momentelor de inerție care se obțin ca urmare a medierii operatorului de energie în raport cu coordonatele de vibrație (vezi (17.76) și (17.80) și depind de starea de vibrație.

În cazul unui giroscop sferic, $I_x = I_y = I_z = I$ și, prin urmare,

$$E = \frac{1}{2I}(M_{px}^2 + M_{py}^2 + M_{pz}^2) = \frac{\mathbf{M}_p^2}{2I}. \qquad (19.44)$$

Ca și în cazul moleculei liniare, dependența (19.44) dintre E și $\mathbf{M}_p^2$ se păstrează și în teoria cuantică și introducerea lui (19.10) în (19.44) dă valorile cuantificate ale energiei

$$E_J = \frac{\hbar}{2I} J(J+1) = BJ(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \ldots), \qquad (19.45)$$

unde $B = \frac{\hbar^2}{2J} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$, ceea ce coincide cu (19.23).

În felul acesta, nivelele de rotație ale moleculei de tip giroscop sferic se determină printr-o formulă perfect analogă cu cea a nivelelor de rotație ale unei molecule liniare. Există, totuși, o deosebire fundamentală între proprietățile nivelelor de rotație în ambele cazuri, și anume din punctul de vedere al *gradului lor de degenerescență*. Această deosebire este legată de numărul gradelor de libertate.

Molecula liniară are două grade de libertate de rotație și pentru caracterizarea completă a mișcării ei de rotație este suficient să cunoaștem, așa cum s-a menționat mai înainte (vezi p. 643), două numere cuantice J și m_J, care determină valorile pătratului momentului cinetic și a proiecției momentului cinetic pe una dintre axele fixe în spațiu.

Molecula de tip giroscop simetric, ca de altfel orice moleculă neliniară, are trei grade de libertate de rotație, și pentru caracterizarea completă a mișcării ei de rotație este necesară cunoașterea a trei numere cuantice. Cel de-al treilea număr cuantic care caracterizează mișcarea de rotație (în afară de

numerele cuantice J și m_J, care-și păstrează vechiul sens) în cazul giroscopului sferic, este numărul cuantic K, care determină valoarea proiecției momentului cinetic pe una dintre axele mobile. În cazul considerat al moleculei de tip giroscop sferic, direcția acestei axe poate fi aleasă arbitar ; important este numai că această axă este solidar legată cu molecula, cu alte cuvinte se rotește o dată cu molecula. Proiecția momentului cinetic pe axa mobilă, pe care o vom alege drept axă z, se cuantifică la fel ca proiecția pe o axă fixă (de exemplu pe axa ζ), și anume

$$M_{pz} = \hbar K, \qquad (19.46)$$

unde

$$K = J,\ J-1, \ldots, -J, \qquad (19.47)$$

adică ia $2J + 1$ valori corespunzătoare celor $2J + 1$ stări independente.

Dat fiindcă energia nu depinde de numărul cuantic K, se obține o degenerare suplementară a nivelelor cu un grad de degenerescență $2J + 1$. Această degenerare are loc în afară de degenerarea în raport cu m_J, cu un grad de degenerescență $2J + 1$. Gradul de degenerescență total în raport cu m_J și K este

$$g_J = (2J + 1)\ (2J + 1) = (2J + 1)^2. \qquad (19.48)$$

Pentru fiecare valoare J sînt posibile $2J + 1$ orientări în raport cu axele fixe și $2J + 1$ orientări în raport cu axele mobile, ceea ce conduce la $(2J + 1)^2$ stări posibile, adică la un grad de degenerescență total $(2J + 1)^2$.

În conformitate cu formula (5.17), în cazul unui grad de degenerescență (adică o pondere statistică) $g_J = (2J + 1)^2$ a nivelelor de rotație, numărul moleculelor aflate în stări de rotație cu o valoare dată a lui J este descris de formula

$$n_J = (2J + 1)^2 n_0\, e^{-\frac{E_J}{kT}} = (2J + 1)^2 n_0\, e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}. \qquad (19.49)$$

Comparînd-o cu formula (19.32), observăm că, pentru moleculele de tip giroscop sferic, pe nivele de rotație înalte se află mai multe molecule decît în cazul moleculelor liniare (pentru aceleași valori ale constantei de rotație B și a temperaturii T).

În tabela 19.1 se compară valorile ponderilor statistice ale nivelelor de rotație pentru molecule liniare și pentru molecule de tip giroscop sferic. Deosebirea dintre aceste ponderi statistice este esențială pentru anumite calcule termodinamice (vezi [110]).

Tabela 19.1

Greutățile statistice ale nivelelor de rotație pentru molecule liniare și pentru molecule de tipul giroscopului sferic

J	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$w_J = 2J + 1$	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
$w_J = (2J+1)^2$	1	9	25	49	81	121	169	225	289	361	441

Posibilitatea caracterizării unei molecule de tipul tratat cu ajutorul a trei numere cuantice J, m_J și K este legată de proprietățile momentului cinetic față de axele fixe, cum și față de cele mobile. Așa cum se poate arăta (vezi [284] și [131]) o dată cu operatorii $\hat{\mathbf{M}}_p^2$ și $\hat{M}_{p\zeta}$ (ζ este axa fixă preferențială) o valoare bine determinată poate avea una dintre componentele $\hat{M}_{px}$, $\hat{M}_{py}$, $\hat{M}_{pz}$ ale momentului cinetic în raport cu axele mobile *. Alegînd componenta $\hat{M}_{pz}$ (z este axa mobilă preferențială), obținem trei operatori $\hat{\mathbf{M}}_p^2$, $\hat{M}_{p\zeta}$ și $\hat{M}_{pz}$ care comută între ei și ale căror valori proprii $\hbar^2 J(J+1)$, $\hbar m_J$ și $\hbar K$ sînt determinate de cele trei numere cuantice J, m_J și K. Pentru o moleculă de tip giroscop sferic, toți cei trei operatori comută și cu operatorul energiei $\hat{H} = \frac{\mathbf{M}_p^2}{2I}$ și de aceea stările degenerate între ele aparținînd nivelului de energie (19.45) cu o valoare dată a lui J pot fi caracterizate cu ajutorul celor trei numere cuantice J, m_J și K. Gradul de degenerescență a acestui nivel este $(2J+1)^2$.

Ca urmare a simetriei lor înalte, moleculele de tip giroscop sferic nu au un moment de dipol (vezi § 18.6, în particular tabela 18.1) și de aceea nu pot avea spectre de rotație pură în absorbție și emisie. Ca urmare a simetriei înalte, ele nu pot avea nici spectru Raman de rotație pură.

Lipsa spectrului Raman se explică prin aceea că, pentru o moleculă cu cîteva axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$, elipsoidul de polarizabilitate se transformă într-o sferă (așa cum elipsoidul de inerție trece într-o sferă, vezi p. 637). În cazul rotației moleculei, polarizabilitatea ei după o direcție dată nu variază și apariția spectrului Raman nu este posibilă (vezi § 17.7, p. 594).

Spectre de rotație pură pot exista numai la molecule care doar accidental (și nu ca urmare a simetriei) sînt de tip giroscop sferic, și de aceea momentul lor de dipol nu se anulează, iar elipsoidul de polarizabilitate nu este în mod obligatoriu o sferă.

În încheierea acestui paragraf trebuie menționat că, în cazul în care se ține seama de întinderea centrifugală, nivelele de rotație ale moleculei de tip giroscop sferic, sînt descrise cu ajutorul unei formule de același tip ca cea folosită la molecule liniare, adică cu ajutorul formulei (19.38) sau (19.39).

§ 19.4. MOMENTELE DE INERȚIE ȘI CONSTANTELE DE ROTAȚIE PENTRU MOLECULE DE TIP GIROSCOP SIMETRIC ȘI ASIMETRIC

Tipurile cele mai importante de molecule — giroscoape simetrice și asimetrice — se caracterizează în mod corespunzător prin *două* sau *trei* momente de inerție diferite (vezi (19.16) și (19.17)). Pentru aceste tipuri de molecule tratate în amănunt în § 19.5 și § 19.6 vom introduce notațiile unanim emise pentru momentele de inerție și pentru constantele de rotație, ținînd seama de valorile lor relative. Vom nota cu a și c axele cărora le corespund momentele de inerție *minim* și respectiv *maxim* iar prin b axa care

* Operatorii $\hat{M}_{px}$, $\hat{M}_{py}$, $\hat{M}_{pz}$ satisfac relațiile de permutare care diferă numai prin semn de relațiile de permutare pentru $\hat{M}_{p\xi}$, $\hat{M}_{p\eta}$, $\hat{M}_{p\zeta}$ și comută atît cu $\hat{\mathbf{M}}_p^2$, cît și cu $\hat{M}_{p\xi}$, $\hat{M}_{p\eta}$, $\hat{M}_{p\zeta}$.

corespunde momentului de inerție *cu o valoare intermediară*. În felul acesta obținem

$$I_a \leqslant I_b \leqslant I_c. \tag{19.50}$$

Pentru giroscop asimetric;

$$I_a < I_b < I_c. \tag{19.51}$$

Pentru giroscopul simetric sînt posibile două cazuri: cazul *giroscopului alungit*, cu axa preferențială a și cazul celui *turtit*, cu axa preferențială c. Pentru giroscopul alungit (fig. 19.5, *a*)

$$I_a < I_b = I_c. \tag{19.52}$$

pentru giroscopul turtit (fig. 19.5.*b*)

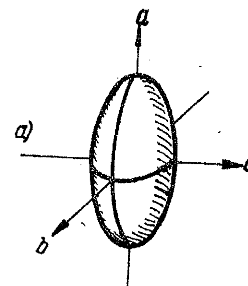
$$I_a = I_b < I_c. \tag{19.53}$$

În felul acesta, axă preferențială (axă z) este axa a a momentului de inerție minim pentru giroscopul alungit și axa c a momentului de inerție maxim în cazul giroscopului turtit.

Celor trei momente de inerție I_a, I_b și I_c le corespund trei constante de rotație, notate cu A, B și C:

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a}; \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_b} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b};$$

$$C = \frac{\hbar^2}{2I_c} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c}. \tag{19.54}$$



În conformitate cu (19.50), pentru constantele de rotație

$$A \geqslant B \geqslant C. \tag{19.55}$$

În cazul giroscopului asimetric,

$$A > B > C. \tag{19.56}$$

În cazul giroscopului simetric, fie

$$A > B = C \quad \text{(giroscop alungit)}, \tag{19.57}$$

fie

$$A = B > C \quad \text{(giroscop turtit)}. \tag{19.58}$$

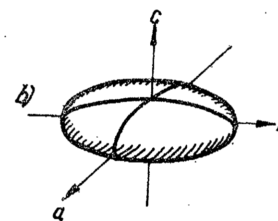


Fig. 19.5. — Giroscop simetric: *a* — alungit; *b* — turtit.

În conformitate cu aceste formule, cazul giroscopului asimetric poate fi tratat ca un caz intermediar între cazurile extreme: cel al giroscopului simetric alungit și cel al giroscopului simetric turtit. Menținînd A și C constanți și făcînd să crească B de la valoarea C pînă la valoarea A (adică în cazul unor I_a și I_c dați făcînd să scadă I_b de la $I_b = I_c$ pînă la $I_b = I_a$), efectuăm

trecerea de la (19.57) la (19.58) prin cazul intermediar (19.56), adică trecerea de la giroscopul alungit cu axa de simetrie a la giroscopul turtit cu axa de simetrie c. Cu cît B se deosebește mai puțin de C sau A cu atît giroscopul asimetric este mai apropiat de cel simetric, alungit sau turtit. Drept parametru care să caracterizeze asimetria giroscopului se obișnuiește să se utilizeze raportul

$$\varkappa = \frac{2B - A - C}{A - C}. \tag{19.59}$$

Pentru giroscopul alungit ($B = C$) $\varkappa = -1$, pentru giroscopul turtit $\varkappa = 1$, pentru giroscopul cu asimetrie maximă, care se obține atunci cînd $B = \frac{A + C}{2}$, acest raport se anulează, $\varkappa = 0$.

De exemplu, în cazul moleculei de apă, avînd momentele de inerție (19.2), în conformitate cu (19.50) și (19.54) obținem *

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_x} = 27{,}33\ \text{cm}^{-1};\quad B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_y} = 14{,}57\ \text{cm}^{-1};$$

$$C = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_z} = 9{,}50\ \text{cm}^{-1}, \tag{19.60}$$

$$\varkappa = \frac{29{,}14 - 27{,}33 - 9{,}50}{27{,}33 - 9{,}50} = -\frac{7{,}69}{17{,}83} = -0{,}430. \tag{19.61}$$

Pentru valori ale lui $\varkappa$ apropiate de -1 se obțin un giroscop ușor asimetric, apropiat de cel simetric alungit, iar pentru valori ale lui $\varkappa$ apropiate de $+1$ un giroscop ușor asimetric, apropiat de unul simetric turtit.

Este importantă nu numai valoarea parametrului $\varkappa$, dar și valoarea raportului $\frac{A - C}{A}$, care determină deosebirea relativă dintre constantele A și C. Acest raport

$$\lambda = \frac{A - C}{A} \tag{19.62}$$

poate varia de la 0 la 1. Valoarea extremă 0 se obține pentru $A = C$ (prin urmare, în virtutea lui (19.55), pentru $B = A = C$) și corespunde unui giroscop sferic. Valoarea extremă 1 se obține pentru $A = \infty$, adică pentru $I_a = 0$ (cazul $C = 0$ nu este posibil, deoarece corespunde la $I_c = \infty$), ceea ce se realizează în cazul moleculelor liniare. În felul acesta, molecula liniară poate fi tratată drept un caz-limită al unui giroscop simetric alungit ($I_a \to 0$ în (19.52) și $A \to -\infty$ în (19.57).

* Valorile A, B, C din (19.60) și I_a, I_b, I_c din (19.2) sînt extrapolate pentru configurația de echilibru (pentru minimul suprafeței potențiale) și diferă întrucîtva de valorile corespunzătoare nivelului de vibrație de zero (0, 0, 0) (vezi p. 660).

O relație specială între momentele de inerție se obține pentru molecule plane. Momentul de inerție I_c față de o axă perpendiculară pe planul moleculei (această axă este totdeauna una dintre axele principale) este egal cu suma momentelor de inerție I_a și I_b față de alte două axe principale situate în planul moleculei.

Avem

$$I_c = I_a + I_b. \tag{19.63}$$

Momentul de inerție față de o axă perpendiculară pe planul moleculei este, evident, momentul de inerție maxim, motiv pentru care el se notează cu I_c.

În cazul unui giroscop simetric, $I_a = I_b$ și formula (19.63) capătă o formă deosebit de simplă:

$$I_c = 2I_b, \tag{19.64}$$

adică momentul de inerție față de axa de simetrie a giroscopului turtit este egal cu dublul momentului de inerție față de oricare axă perpendiculară pe ea.

Din (19.63) rezultă, conform cu (19.54), relația pentru constantele de rotație

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{A} + \frac{1}{B},\quad C = \frac{AB}{A + B}, \tag{19.65}$$

care, în cazul particular al unui giroscop simetric, capătă forma

$$\frac{1}{C} = \frac{2}{B};\quad C = \frac{B}{2}. \tag{19.66}$$

Relația (19.63) se obține cu ușurință din formulele generale (19.5) dacă planul moleculei se alege drept plan $x'y'$. Atunci pentru toate nucleele $z'_i = 0$ și (19.5) se reduce la egalitățile

$$I'_{xx} = \sum_{i=1}^{N} M_i\, y_i'^2,\quad I'_{yy} = \sum_{i=1}^{N} M_i\, x_i'^2,\quad I'_{zz} = \sum_{i=1}^{N} M_i\,(x_i'^2 + y_i'^2) = I'_{xx} + I'_{yy},$$
$$I'_{xy} = I'_{yx} = -\sum_{i=1}^{N} M_i\, x_i y_i,\quad I'_{yz} = I'_{xy} = 0,\quad I'_{zx} = I'_{xz} = 0. \tag{19.67}$$

Printr-o rotație a axelor $x'y'$ în planul moleculei putem face să se anuleze I'_{xy} și astfel obținem

$$I_a = I_x = \sum_{i-1}^{N} M_i\, y_i^2,\quad I_b = I_y = \sum_{i=1}^{N} M_i\, x_i^2,\quad I_c = I_z = \sum_{i=1}^{N} M_i\,(x_i^2 + y_i^2) = I_a + I_b \tag{19.68}$$

(ceea ce dă (17.63)). Axa x se alege în așa fel, încît $I_x \leqslant I_y$.

Drept exemplu de îndeplinire a relației (19.63) poate servi molecula de apă. În conformitate cu (19·2), $I_x + I_y = 2{,}945 \cdot 10^{-40}$ g·cm², ceea ce practic coincide cu $I_z = 2{,}947 . 10^{-40}$ g. cm² *.

* Relația (19.63) e satisfăcută în cazul configurației de echilibru, însă chiar pentru nivelul de vibrație de zero există abateri apreciabile (vezi nota de la p. 650).

Cazul (19.64) se realizează pentru molecule plane cu axa de simetrie preferențială de ordin $n \geqslant 3$. Din categoria unor asemenea molecule face parte molecula de benzen; pentru ea avem $I_a = I_b$, $I_c = 2I_b$.

Pentru molecule plane, parametrul $\varkappa$, care caracterizează asimetria, este în conformitate cu (19.59) și (19.65)

$$\varkappa = \frac{2B - A - C}{A - C} = \frac{2B - A - \dfrac{AB}{A + B}}{A - \dfrac{AB}{A + B}} = \frac{2B^2 - A^2}{A^2}. \tag{19.69}$$

El poate fi scris sub forma

$$\varkappa = 2\left(\frac{B}{A}\right)^2 - 1 = 2\rho^2 - 1, \tag{19.70}$$

unde $\rho = \frac{B}{A}$ este raportul dintre constanta mai mică (este vorba de constantele B și A) și cea mare ($B < A$, vezi (19.57)). Pentru molecule plane este comod să se utilizeze în locul parametrului $\varkappa$ parametrul ρ. Pentru cazul-limită al giroscopului simetric (turtit, vezi (19.64) și (19.53)) $B = A$, $\rho = 1$. Pentru molecula de apă, $\rho = \frac{14,57}{27,33} = 0,534$.

§ 19.5. NIVELELE DE ROTAȚIE ȘI TRANZIȚIILE DE ROTAȚIE ÎN CAZUL MOLECULELOR DE TIP GIROSCOP SIMETRIC

Nivelele de energie pentru un giroscop simetric pot fi găsite pornindu-se de la expresia generală (19.41) a energiei de rotație, care, pentru $I_x = I_y \neq I_z$, capătă forma

$$E = \frac{1}{2I_y}(M_{px}^2 + M_{py}^2) + \frac{1}{2I_z} M_{pz}^2. \tag{19.71}$$

Această formulă se poate scrie și astfel:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2I_y}(M_{px}^2 + M_{py}^2 + M_{pz}^2) + \\ &+ \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y}\right) M_{pz}^2 = \frac{1}{2I_y}\mathbf{M}_p^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y}\right) M_{pz}^2. \end{aligned} \tag{19.72}$$

Ea este valabilă și în teoria cuantică. În primul termen intervine pătratul momentului cinetic total $\mathbf{M}_p^2$, care se cuantifică în conformitate cu (19.10), iar în cel de-al doilea termen intervine proiecția M_{pz} a momentului cinetic pe axa preferențială mobilă z, care este în același timp o axă de simetrie a giroscopului; această proiecție se cuantifică în conformitate cu (19.46). În felul acesta, expresia cuantificată a energiei este de forma

$$E_{JK} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_z} - \frac{\hbar^2}{2I_y}\right) K^2. \tag{19.73}$$

În cazul unui giroscop alungit, axa z este axa a, corespunzătoare momentului de inerție minim I_a, și în conformitate cu (19.54) și (19.57) obținem

$$\left.\begin{aligned} &E_{JK} = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 \quad (A > B) \\ &(J = 0, 1, 2, \ldots;\ K = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots). \end{aligned}\right\} \tag{19.74}$$

În cazul giroscopului turtit, axa z este o axă c corespunzătoare momentului de inerție maxim I_c și, în conformitate cu (19.54) și (19.58), obținem

$$\left.\begin{aligned} &E_{JK} = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 \quad (C < B) \\ &(J = 0, 1, 2, \ldots;\ K = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots). \end{aligned}\right\} \tag{19.75}$$

În aceste formule, B este constanta de rotație corespunzătoare momentului de inerție față de axe perpendiculare pe axa de simetrie (adică axa a în cazul giroscopului alungit și axa c în cazul giroscopului turtit).

Primul termen din formulele (19.74) și (19.75) depinde de numărul cuantic de rotație J și, după forma sa, coincide cu expresia (19.23) pentru energia moleculei liniare și cu expresia (19.45) pentru energia unei molecule de tip giroscop sferic. În el intervine numai constanta de rotație B, nu însă constanta de rotație (A sau C) corespunzătoare momentului de inerție față de axa de simetrie a giroscopului. Cel de-al doilea termen depinde de numărul cuantic K, care determină proiecția momentului cinetic pe axa de simetrie a giroscopului și, mai mult decît atît, depinde numai de valoarea absolută a lui K. Fiecare nivel cu un J dat (cu un grad de degenerescență $2J + 1$ în raport cu K în cazul giroscopului sferic) se despică în $J + 1$ componente, avînd valorile $|K|$ egale cu 0, 1, 2, ..., J. De aceea pentru K nu se indică de obicei semnul și se dă numai valoarea lui absolută, care poate varia, în cazul unui J dat, între 0 și J. În cele ce urmează vom nota cu K valoarea absolută a proiecției momentului mecanic pe axa giroscopului.

Gradul de degenerescență al nivelelor cu valori date ale lui J și K este egal cu $2(2J + 1)$, iar cel al nivelelor cu valori date ale lui J și cu $K = 0$ este $2J + 1$. În felul acesta, pentru nivelele cu $K = 0$ se păstrează numai degenerarea legată de independența energiei de numărul cuantic m_J, care capătă $2J + 1$ valori. Celelalte nivele ($K \neq 0$) rămîn dublu degenerate în raport cu K.

Distanța dintre nivelele corespunzătoare la diverși K (pentru un J dat) depinde pentru un giroscop alungit de mărimea $A - B$, iar pentru un giroscop turtit de mărimea $C - B$, adică ea este cu atît mai mare, cu cît momentele de inerție corespunzătoare sînt mai diferite. *În cazul unui giroscop alungit nivelele se așază cu atît mai sus cu cît K ($A - B > 0$) este mai mare, iar în cazul unui giroscop turtit nivelele se așază cu atît mai jos cu cît K ($C - B < 0$) este mai mare.* În figura 19.6 este arătată așezarea nivelelor cu K cuprins între 0 și 3 pentru un giroscop alungit ($B = C = 1,0$, $A = 1,5$, partea din stînga a figurii) și pentru un giroscop turtit ($B = A = 1,5$, $C = 1,0$, partea din dreapta a figurii).

În exemplul considerat, momentele de inerție și, prin urmare, constantele de rotație nu diferă prea mult (de o dată și jumătate), de aceea în cazul unui J dat nivelele cu K diferiți sînt apropiate între ele și formează

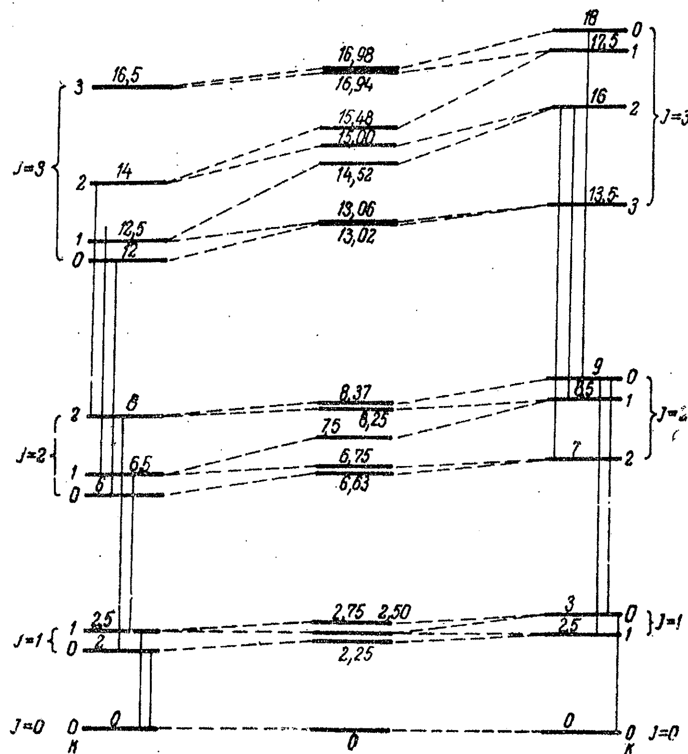


Fig. 19.6. — Nivelele de energie în cazul giroscoapelor: în stînga — pentru unul simetric alungit (B=C=1,0, A=1,5); la mijloc — pentru unul asimetric (A = 1,5, B = 1,25, C = 1,0); în dreapta — pentru unul simetric turtit (B = A = 1,5, C = 1,0).

grupuri distincte. În cazul în care există o mare deosebire între momentele de inerție, situație des întîlnită la molecule reale, o asemenea grupare este mai puțin pronunțată și ordinea normală a nivelelor cu J diferiți se poate perturba; de exemplu, pentru un giroscop alungit nivelul cu $J = 3$, $K = 0$ se situează mai jos de nivelul cu $J = 2$, $K = 2$ ș. a. m. d.

Spectrul de rotație pură al unei molecule de tip giroscop simetric este determinat de regulile de selecție. În afară de regulile de selecție obișnuite

pentru numărul cuantic J, $\Delta J = \pm 1$ funcționează și regula de selecție pentru numărul cuantic K,

$$\Delta K = 0, \tag{19.76}$$

adică cu ocazia tranzițiilor proiecția momentului cinetic pe axa giroscopului nu trebuie să varieze. Această regulă de selecție este valabilă atît pentru spectrele de absorbție și emisie, cît și pentru spectrele Raman.

Regula de selecție (19.76) este analogă regulii de selecție $\Delta m = 0$ pentru componentele π din efectul Zeeman (vezi p. 446). Momentul de dipol al unei molecule de tip giroscop simetric este orientat de-a lungul axei de simetrie ($P = P_z$) și nu depinde de unghiul de rotire φ în jurul acestei axe. Funcțiile de undă corespunzătoare valorii date a lui K sînt de forma

$$\psi_K = \psi_0 \, e^{iK\varphi} \tag{19.77}$$

și elementul de matrice al momentului de dipol care determină probablitatea tranziției

$$P_{KK'} = \int \psi_K^* P_z \psi_{K'} \, d\varphi = \int e^{-iK\varphi} P_z \, e^{iK'\varphi} \, d\varphi = P_z \int e^{i(K'-K)\varphi} \, d\varphi \tag{19.78}$$

se anulează dacă $K' \neq K$ (vezi (4.165)). De aici rezultă regula de selecție (19.76) pentru tranzițiile de dipol, corespunzătoare spectrelor de absorbție și emisie. Tensorul de polarizabilitate al moleculei de tip giroscop simetric prezintă o simetrie axială și, ca și momentul de dipol, nu depinde de unghiul φ; ca urmare, și elementele de matrice ale componentelor acestui tensor care determină probabilitatea efectului Raman sînt diferite de zero numai pentru $K' \neq K$ (vezi (4.173)); în cazul unei simetrii axiale, $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{yz} = \alpha_{xy} = 0$. De aceea regula de selecție (19.77) este valabilă și pentru spectrele Raman.

Dat fiind că în conformitate cu (19.76) numărul cuantic K nu se schimbă, cel de-al doilea termen din formulele (19.74) și (19.75) pentru nivelele care se combină se reduce atunci cînd se calculează diferența $\Delta E = E_{J'K} - E_{J''K}$. Obținem

$$\Delta E = E_{J'K} - E_{J''K} = B\,[J'(J'+1) - J''(J''+1)]. \tag{19.79}$$

Pentru radiația de dipol, tranzițiile posibile sînt determinate de regula de selecție (19.33), $\Delta J = \pm 1$ și, ca și pentru moleculele liniare, ΔE se determină cu ajutorul formulei (19.27) ($J' = J'' + 1 > J''$, $J'' = J$):

$$\Delta E = E_{J+1,K} - E_{JK} = 2B(J+1) \text{ pentru } \Delta J = 1. \tag{19.80}$$

În felul acesta, în absorbție și în emisie se obțin o serie de linii echidistante, ca și pentru moleculele liniare (fig. 19.4, stînga).

În cazul spectrelor Raman, tranzițiile posibile se determină cu ajutorul regulei de selecție (4.158), $\Delta J = \pm 1, \pm 2$, ceea ce dă ($J' = J'' + 1$, $J'' + 2 > J''$, $J'' = J$)

$$\Delta E = E_{J+2,K} - E_{JK} = 4B\left(J + \frac{3}{2}\right), \text{ pentru } \Delta J = 2 \ (J = 0, 1, 2, \ldots) \tag{19.81}$$

și

$$\Delta E = E_{J+1,K} - E_{JK} = 2B(J+1), \text{ pentru } \Delta J = 1 \ (J = 1, 2, 3, \ldots) \tag{19.82}$$

(tranziţia 1—0 este interzisă, vezi (4.161). Obţinem astfel două serii de linii, dintre care una coincide cu (19.80). Liniile celei de-a doua serii ($\Delta E =$ $= 4B, 6B, 8B, 10B, 12B, \ldots$) sînt aşezate de două ori mai des decît liniile primei serii ($\Delta E = 6B, 10B, 14B, \ldots$) şi coincid cu acestea peste una, fapt care conduce la o alternare a intensităţilor *.

O particularitate destul de importantă a formulelor (19.79)—(19.82) constă în aceea că ele conţin numai o singură constantă de rotaţie B. De aceea, utilizînd distanţele dintre liniile de rotaţie ale moleculelor de tip giroscop simetric, nu se poate determina momentul de inerţie în raport cu axa giroscopului, moment prin care se exprimă constanta A (în cazul giroscopului alungit) sau constanta C (în cazul giroscopului turtit). După valoarea lui B, găsită experimental, putem determina numai momentul de inerţie în raport cu axele perpendiculare pe axa de simetrie a giroscopului.

Nu toate moleculele de tip giroscop simetric prezintă spectre de rotaţie în absorbţie şi emisie, ci numai cele care au un moment de dipol diferit de zero. Aşa cum am văzut, molecule de tip giroscop simetric sînt moleculele cu o axă de simetrie preferenţială de ordin $n \geqslant 3$ (vezi § 19.1, p. 638). Dintre acestea prezintă un moment de dipol diferit de zero numai moleculele cu simetria C_n şi C_{nv} (vezi tabela 18.1, p. 628). Din categoria ultimelor fac parte moleculele piramidale de tip XY_3 (NH_3, PH_3 şi altele), cu o simetrie C_{3v} şi care prezintă spectre de rotaţie caracteristice în absorbţie. Drept exemplu de moleculă care nu are un moment de dipol şi, în consecinţă, nu are spectru de rotaţie în absorbţie poate servi molecula de benzen C_6H_6 (simetria D_{6h}).

Toate moleculele de tip giroscop simetric pot avea spectre Raman de rotaţie, deoarece pentru ele există o axă de simetrie preferenţială de ordin $n \geqslant 3$ şi tensorul de polarizabilitate nu se reduce la un scalar (vezi § 17.7, p. 592, şi § 18.6, p. 630).

Formulele (19.74) şi (19.75) pe care le-am obţinut pentru nivelele de rotaţie ale moleculelor de tip giroscop simetric şi formulele (19.79)—(19.82), care rezultă din primele şi descriu frecvenţele tranziţiilor, sînt aproximative. O importanţă esenţială are luarea în considerare a întinderii centrifugale; acest lucru este legat de faptul că întinderea centrifugală depinde nu numai de numărul cuantic J, dar, spre deosebire de cazul moleculelor de tip giroscop sferic, şi de numărul cuantic K. La luarea în considerare a întinderii centrifugale, în formulele (19.74) şi (19.75) se adaugă termeni de ordinul patru în raport cu J şi K, şi anume termeni care depind de $[J(J+1)]^2$, de K^4 şi, ceea ce e mai important, de $J(J+1)K^2$. Ţinînd seama de aceşti termeni, pentru energia de rotaţie se obţine formula

$$E_{JK} = E^{(0)}_{JK} - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J (J+1) K^2 - D_K K^4, \qquad (19.83)$$

unde $E^{(0)}_{JK}$ este dat de expresiile (19.74) sau (19.75). Aci constantele D_J, D_K şi D_{JK} sînt foarte mici în raport cu B, A şi C.

* Care trebuie deosebită de alternarea intensităţilor condiţionată de spinul nuclear şi care prezintă o importanţă mult mai mare.

În conformitate cu regulile de selecţie $\Delta J = 1$ şi $\Delta K = 0$, pentru tranziţiile posibile avem formula

$$\Delta E = E_{J+1,K} - E_{JK} = 2BJ(J+1) - 4D_J (J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1) K^2. \qquad (19.84)$$

În timp ce al doilea termen conduce numai la o modificare neînsemnată a distanţelor dintre nivelele consecutive, ultimul termen, care depinde de K^2, determină o despicare a liniei $J \to J+1$ în $J+1$ componente, corespunzătoare diverselor valori ale lui K, cuprinse între 0 şi J. O asemenea despicare se reuşeşte să se observe la nivele de rotaţie înalte, în ciuda valorii mici a constantei D_{JK} (al cărei ordin de mărime este 10^{-4} — 10^{-6} B), analizînd spectrele de rotaţie în domeniul microundelor, ca urmare a puterii de rezoluţie mari prezentate de spectrografele utilizate astăzi în domeniul microundelor.

§ 19.6. NIVELELE DE ROTAŢIE ŞI TRANZIŢIILE DE ROTAŢIE ÎN CAZUL MOLECULELOR DE TIP GIROSCOP ASIMETRIC

În cazul moleculelor de tip giroscop asimetric se ridică integral degenerarea legată de orientarea momentului cinetic total **J** în raport cu sistemul mobil de coordonate. Un nivel cu J dat se despică în $2J+1$ nivele. Fiecare dintre aceste nivele rămîne degenerat: se păstrează degenerarea cu un grad de degenerescenţă $2J+1$, legată de independenţa energiei de numărul cuantic m_J, care determină orientarea lui **J** în raport cu sistemul fix de coordonate.

Spre deosebire de cazul giroscopului simetric, pentru care se cuantifică proiecţia momentului cinetic pe axa giroscopului, în cazul giroscopului asimetric nu există o asemenea axă legată de moleculă şi faţă de care, într-o stare cu o anumită energie, să se cuantifice una dintre proiecţiile momentului cinetic. Aşezarea nivelelor cu un J dat nu poate fi descrisă cu o formulă generală; ea depinde de valorile constantelor de rotaţie A, B şi C ($A > B > C$, vezi (19.56)) şi se găseşte pe calea rezolvării unui sistem de ecuaţii algebrice care se obţin cu ocazia tratării pe baza mecanicii cuantice a rotaţiei giroscopului asimetric. Pentru nivelele cu $J=0, 1, 2$ şi 3, valorile energiei sînt date în tabela 19.2. Pentru fiecare valoare a lui J, nivelele se aşază în ordinea creşterii energiei lor. Ele se notează, de obicei, cu ajutorul indicelui τ, care capătă $2J+1$ valori

$$\tau = -J, \; -J+1, \ldots, +J. \qquad (19.85)$$

În felul acesta, nivelul cel mai de jos se notează J_{-J} iar cel mai înalt J_{+J}.

În cazul particular cînd $A = 1{,}5$, $B = 1{,}25$, $C = 1{,}0$ (parametrul $\varkappa$ în acest caz este nul în conformitate cu (19.59)), valorile energiei ce se obţin din formulele generale sînt date în ultima coloană de tabelă. Aşezarea corespunzătoare a nivelelor este arătată în figura 19.6 (în centru).

Caracteristică este apropierea dintre două nivele inferioare (J_{-J}, J_{-J+1}) şi două nivele superioare (J_{+J}, J_{+J-1}), care este cu atît mai pronunţată, cu cît J este mai mare.

Expresiile pentru energia nivelelor cu $J = 2$ şi $J = 3$ care conţin rădăcini pătrate se obţin pe calea rezolvării unor ecuaţii pătratice. Pentru găsirea valorilor energiei nivelelor cu $J > 3$ e nevoie să se rezolve ecuaţii de gradul trei, patru şi mai mult, lucru care s-a efectuat pentru valori ale lui J care merg pînă la 40 [70]. Totuşi, caracterul general al aşezării nivelelor şi unele proprietăţi pot fi precizate pe calea stabilirii unei corespondenţe între nivelele giroscopului asimetric şi nivelele giroscoapelor simetrice alungit şi turtit, tratate ca nişte cazuri-limită ale giroscopului asimetric, cazuri ce se obţin pentru valori ale parametrului $\varkappa$ egale cu -1 şi $+1$ (vezi § 19.4, p. 650).

Se poate construi o diagramă care să dea aşezarea nivelelor de energie în funcţie de parametrul $\varkappa$. O asemenea diagramă este prezentată în figura

Tabela 19.2

Nivelele de energie profunde ale giroscopului asimetric

Valorile lui J	Numărul nivelelor	Notaţia: J_τ	Notaţia: J_{ac}	Simetria ac	Energia nivelului: Formula generală	Energia nivelului: Valoarea pentru $A = 1{,}5$; $B = 1{,}25$; $C = 1{,}0$
0	1	0_0	0_0	*oo*	0	0
1	3	1_{-1}	1_{01}	*oe*	$B + C$	2,25
		1_0	1_{11}	*oo*	$A + C$	2,50
		1_1	1_{10}	*oe*	$A + B$	2,75
2	5	2_{-2}	2_{02}	*ee*	$2A+2B+2C-2\sqrt{(B-C)^2+(A-C)(A-B)}$	6,63
		2_{-1}	2_{12}	*oe*	$A + B + 4C$	6,75
		2_0	2_{11}	*oo*	$A + 4B + C$	7,50
		2_1	2_{21}	*eo*	$4A + B + C$	8,25
		2_2	2_{20}	*ee*	$2A+2B+2C+2\sqrt{(B-C)^2+(A-C)(A-B)}$	8,37
3	7	3_{-3}	3_{03}	*eo*	$2A+5B+5C-2\sqrt{4(B-C)^2+(A-B)(A-C)}$	13,02
		3_{-2}	3_{13}	*oo*	$5A+2B+5C-2\sqrt{4(A-C)^2-(A-B)(B-C)}$	13,06
		3_{-1}	3_{12}	*oe*	$5A+5B+2C-2\sqrt{4(A-B)^2+(A-C)(B-C)}$	14,52
		3_0	3_{22}	*ee*	$4A + 4B + 4C$	15,00
		3_1	3_{21}	*eo*	$2A+5B+5C+2\sqrt{4(B-C)^2+(A-B)(A-C)}$	15,48
		3_2	3_{31}	*oo*	$5A+2B+5C+2\sqrt{4(A-C)^2-(A-B)(B-C)}$	16,94
		3_3	3_{30}	*oe*	$5A+5B+2C+2\sqrt{4(A-B)^2+(A-C)(B-C)}$	16,98

19.7. După axa absciselor s-au luat valorile parametrului $\varkappa$, iar după axa ordonatelor valorile energiei nivelelor. Trecîndu-se de la giroscopul simetric alungit la giroscopul asimetric, foarte asemănător lui, şi avînd $B \approx C$, toate nivelele cu $K \neq 0$, dublu degenerate, se despică în două, aşa cum se arată în partea stîngă a diagramei. Acelaşi lucru se petrece şi cu

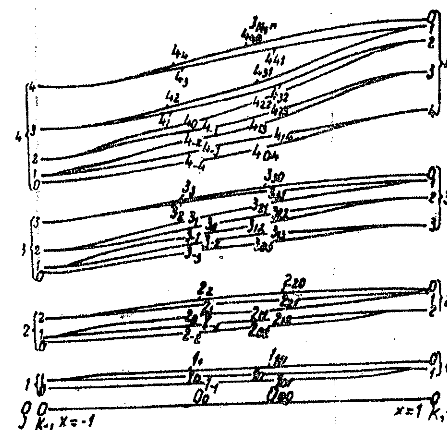


Fig. 19.7. — Nivele de energie ale unui giroscop asimetric în funcţie de parametrul $\varkappa$.

ocazia trecerii de la giroscopul simetric turtit la giroscopul uşor asimetric, asemănător primului ($A \approx B$), ceea ce se poate observa în partea dreaptă a diagramei. Regula de corespondenţă pentru cele $2J + 1$ nivele ce se obţin în ambele cazuri este foarte simplă. Degenerarea are loc numai în cazurile-limită ale giroscoapelor simetrice alungit şi turtit, iar pentru valorile intermediare ale lui $\varkappa$ toate cele $2J + 1$ valori ale energiei, pentru un J dat, trebuie să fie diferite, adică nivelele considerate ca funcţii de $\varkappa$ nu trebuie să se intersecteze. În felul acesta, nivelele mai profunde din stînga trec în nivelele profunde din dreapta, cum se vede în diagramă.

Aşa cum s-a menţionat mai înainte, nu se poate introduce numărul cuantic care să determine proiecţia momentului cinetic pe una dintre axele mobile şi să caracterizeze nivelele de energie. Se poate însă arăta căror nivele (la limită) îi corespunde un nivel dat. Fiecare nivel cu un J dat, aparţinînd unui giroscop asimetric, este determinat univoc prin cunoaşterea a două numere cuantice: numărul cuantic K_{-1} pentru giroscopul alungit şi numărul cuantic K_1 pentru giroscopul turtit (indicele indică valoarea lui $\varkappa$). De aceea fiecare nivel poate fi caracterizat prin simbolul J_{K_{-1}, K_1} sau, prescurtat, J_{ac} (unde a se referă la numărul cuantic K_{-1} pentru giroscopul alungit cu axa de simetrie a, iar c la numărul cuantic K_1 pentru giroscopul turtit cu axa de simetrie c). Aceste simboluri sînt

date în tabela 19.2 (coloana a patra) și corectitudinea lor poate fi ușor, verificată cu ajutorul diagramei din figura 19.7. De exemplu, pentru $J = 2$, nivelul inferior corespunde nivelului cu $K = 0$ pentru giroscopul alungit și nivelului cu $K = 2$ pentru giroscopul turtit, adică se notează 2_{02}.

Se poate ușor vedea că indicele τ introdus mai sus este pur și simplu egal cu diferența dintre K_{-1} și K_1:

$$\tau = K_{-1} - K_1. \tag{19.86}$$

Astfel, pentru nivelele cu $J = 2$ avem simbolurile $2_{02} = 2_{-2}$, $2_{12} = 2_{-1}$, $2_{11} = 2_0$, $2_{21} = 2_{+1}$ și $2_{20} = 2_{+2}$ *.

Tabela 19.3

Energiile nivelelor de rotație ale moleculei de apă (în cm^{-1})

$J = 0$	$J = 1$	$J = 2$	$J = 3$	$J = 4$
0_0 0	1_{-1} 23,78	2_{-2} 70,09	3_{-3} 136,76	4_{-4} 222,07
	1_0 37,09	2_{-1} 79,43	3_{-2} 142,23	4_{-3} 224,81
	1_1 42,31	2_0 95,15	3_{-1} 173,31	4_{-2} 275,50
		2_1 134,98	3_0 206,35	4_{-1} 300,44
		2_2 136,24	3_1 212,24	4_0 315,83
			3_2 286,80	4_1 384,03
			3_3 286,93	4_2 385,44
				4_3 490,64
				4_4 490,79

Drept exemplu de așezare reală a nivelelor unui rotator asimetric pot servi nivelele de rotație ale moleculei de apă. În tabela 19.3 sînt date energiile nivelelor de rotație cu valori ale lui J cuprinse între 0 și 4 pentru molecula de apă în starea de vibrație de zero. Valorile constantelor de rotație sînt **

$$A = 27{,}79\ cm^{-1}, \quad B = 14{,}51\ cm^{-1}, \quad C = 9{,}29\ cm^{-1}, \tag{19.87}$$

în acord cu poziția nivelelor l_{01}, l_{11} și l_{10}, pentru care energia este egală cu $B + C$, $A + C$ și, respectiv, $A + B$ (vezi tabela 19.2).

Pentru molecula de apă, care conține atomi ușori de hidrogen, momentele de inerție sînt relativ mici, iar constantele de rotație, dimpotrivă, mari; frecvențele tranzițiilor se situează în domeniul infraroșului îndepărtat. Spectrul corespunzător a fost studiat în amănunt în special de către cercetători americani [291]. În ceea ce privește valorile energiei nivelelor de rotație, ele au fost determinate pentru prima oară în 1933 de către Mecke [319] pe baza studiului spectrului de vibrație-rotație al moleculei de apă, situat în domeniul infraroșului apropiat; acesta a fost primul caz de interpretare al structurii de rotație în spectrul unei molecule de tip giroscop asimetric.

Spre deosebire de spectrul giroscopului simetric, spectrul giroscopului asimetric este destul de complicat. Liniile de rotație pură ce se

* În literatură se utilizează atît notațiile cu un singur indice (J_τ), cît și notațiile cu doi indici ($J_{ac} = J_{K_{-1}, K_1}$), între care legătura este dată de formula (19.86).

** O oarecare deosebire a acestor valori față de valorile (19.60) este legată de faptul că ultimele nu se referă la nivelul de vibrație de zero, ci la nivelul E_{e1}, situat mai jos, cu mărimea energiei de vibrație de zero (vezi p. 762) și corespunzător configurației de echilibru a moleculei.

observă sînt determinate atît de așezarea nivelelor de rotație, cît și de regulile de selecție. În afară de regulile de selecție generale pentru J din cazul radiației de dipol, $\Delta J = 0, \pm 1$, există reguli de selecție legate de simetria nivelelor giroscopului asimetric.

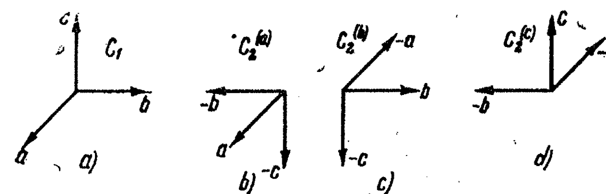


Fig. 19.8. — Acțiunea operațiilor de rotație: a — orientarea inițială a axelor; b — acțiunea rotației $C_2^{(a)}$; c — acțiunea rotației $C_2^{(b)}$; d — acțiunea rotației $C_2^{(c)}$.

Problema privind simetria nivelelor giroscopului asimetric are o importanță esențială pentru clasificarea nivelelor de energie și pentru deducerea regulilor de selecție; ea necesită o tratare mai amănunțită. Cel mai simplu, chestiunea poate fi tratată dacă se pornește de la cazurile-limită ale giroscoapelor simetrice alungit și turtit.

Energia de rotație (19.41), pe care, ținînd seama de (19.50), o vom scrie sub forma

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{M_{pa}^2}{I_a} + \frac{M_{pb}^2}{I_b} + \frac{M_{pc}^2}{I_c}\right), \tag{19.88}$$

nu se modifică în urma aplicării operațiilor de rotire C_2 cu 180° în jurul axelor a, b și c, adică în urma aplicării operațiilor pentru care una dintre axe își păstrează direcția, iar celelalte două își inversează orientarea (fig. 19.8) și, în mod corespunzător, își păstrează sau își schimbă semnele M_{pa}, M_{pb} și M_{pc}. Aceasta conduce la împărțirea stărilor în pare și impare față de fiecare dintre operațiile de simetrie $C_2^{(a)}$, $C_2^{(b)}$, $C_2^{(c)}$, care, alături de operația identică C_1, formează un grup abelian D_2 de ordinul patru. Pentru acesta se obțin patru tipuri de simetrie nedegenerate posibile A, B_a, B_b, B_c, care, cu ocazia aplicării rotațiilor, se comportă după cum urmează (vezi (3.30)):

Tipuri de simetrie	E	$C_2^{(a)}$	$C_2^{(b)}$	$C_2^{(c)}$	Notații
A	e	e	e	e	ee
B_a	e	e	o	o	eo
B_b	e	o	e	o	oo
B_c	e	o	o	e	oe

(19.89)

Aci e și o indică faptul că starea este pară (+) și, respectiv, impară (—).

Pentru caracterizarea simetriei stării este suficient să cunoaştem comportarea ei faţă de două operaţii de rotaţie; vom alege rotaţiile în jurul axelor a şi c şi, în mod corespunzător, vom nota nivelele celor patru tipuri de simetrie după cum urmează: *ee*, *eo*, *oo* şi *oe* *. Primul indice se referă la simetria în raport cu axa momentului de inerţie minim a, cel de-al doilea în raport cu axa momentului maxim c.

În cazul giroscopului simetric, nivelele de rotaţie consecutive sînt pare sau impare în raport cu axa giroscopului, după cum K este par sau impar.

Aceasta rezultă din faptul că funcţiile de undă ale giroscopului simetric, ca funcţii ale unghiului de rotire φ în jurul axei giroscopului, sînt de forma (19.77). Cu ocazia rotaţiei de 180° în jurul axei giroscopului, adică la o creştere a unghiului φ cu π, avem

$$\psi'(\varphi) = \psi(\varphi + \pi) = \psi_0 e^{iK(\varphi+\pi)} = (-1)^K \psi_0 e^{iK\varphi} = (-1)^K \psi(\varphi), \qquad (19.90)$$

adică funcţiile de undă nu-şi schimbă semnul (sînt pare) în cazul unui K par şi îşi schimbă semnul (sînt impare) în cazul unui K impar.

În cazul unui giroscop alungit avînd axa de simetrie a, se obţine simetria e şi o pentru un K_{-1} par şi impar, iar în cazul unui giroscop turtit, avînd axa de simetrie c, simetria e şi o în cazul unui K_1 par şi, respectiv, impar. Aceste proprietăţi de simetrie se păstrează şi pentru cazurile intermediare ale giroscopului asimetric, ale cărui nivele se caracterizează, aşa cum am văzut, prin valorile lui K_{-1} şi K_1. Paritatea sau imparitatea lui K_{-1} şi K_1 determină în mod univoc simetria stărilor corespunzătoare, indicată pentru nivelele cu $J = 0, 1, 2, 3$ în coloana a cincea din tabela 19.2.

Observăm că patru nivele consecutive au o simetrie diferită, după aceea totul se repetă de la început. În raport cu axa a, nivelul cel mai profund cu un J dat ($K_{-1} = 0$) este par, iar următoarele sînt două cîte două impare şi pare; în raport cu axa c se obţine acelaşi tablou dacă se începe cu nivelul cel mai înalt ($K_1 = 0$).

Proprietăţile de simetrie ale nivelelor de rotaţie ale unui giroscop asimetric sînt destul de importante pentru calculul poziţiei acestor nivele. Aşa cum s-a menţionat mai înainte, pentru determinarea valorilor energiei unui giroscop asimetric este nevoie să se rezolve ecuaţii algebrice. Pentru nivele cu o simetrie dată şi cu o valoare dată a lui J se obţine o ecuaţie algebrică aparte, al cărei grad este egal cu numărul unor asemenea nivele. De exemplu, pentru $J = 3$, în conformitate cu tabela 19.2, avem cîte două nivele de simetrie *eo*, *oo* şi *oe* şi un nivel de simetrie *ee*. Energia ultimului se găseşte dintr-o dată, iar energiile nivelelor de celelalte tipuri de simetrie se găsesc pe calea rezolvării a trei ecuaţii pătratice, ceea ce şi conduce la expresii cu radicali. În cazul unor J mari creşte în mod corespunzător şi gradul ecuaţiilor; astfel pentru $J = 7$ se obţin $2J + 1 = 15$ nivele şi valorile energiilor acestora se găsesc rezolvînd o ecuaţie de gradul trei pentru simetria *ee* şi trei ecuaţii de gradul patru pentru alte tipuri de simetrie.

Pornind de la proprietăţile de simetrie ale nivelelor de rotaţie, putem găsi cu uşurinţă regulile de selecţie pentru radiaţia de dipol. Aceste reguli

* Simetria în raport cu axa b este determinată de simetria în raport cu axele a şi c, deoarece $C_2^{(b)} = C_2^{(a)} C_2^{(c)}$ (vezi p. 82); dacă simetria faţă de axele a şi c este aceeaşi, starea este pară în raport cu axa b şi invers.

sînt diferite pentru componente diferite ale momentului de dipol. Ele sînt prezentate în tabela 19.4.

Tabela 19.4

Regulile de selecţie pentru tranziţiile de rotaţie în cazul unei molecule de tip giroscop asimetric

Radiaţie de dipol			Efect Raman					
Componentele momentului de dipol			Componentele tensorului de polarizabilitate					
P_a	P_b	P_c	α_{aa}	α_{bb}	α_{cc}	α_{ab}	α_{bc}	α_{ca}
ee—eo	*ee—oo*	*ee—oe*		*ee—ee* *oo—oo*		*ee—oe*	*ee—eo*	*ee—oo*
oe—oo	*eo—oe*	*eo—oo*		*eo—eo* *oe—oe*		*eo—oo*	*oe—oo*	*eo—oe*

Aşa cum ne arată tabela, pentru fiecare componentă, nivelele cu simetrie diferită se combină două cîte două. Acestea sînt nivelele pentru care τ diferă cu un număr impar dacă componenta momentului de dipol este orientată după axa a sau axa c şi nivelele pentru care τ diferă cu un număr par dacă componenta momentului de dipol este orientată după axa b.

Pentru deducerea regulilor de selecţie trebuie luate în considerare elementele de matrice ale componentelor momentului de dipol

$$(P_\beta)_{ik} = \int \psi_i^* P_\beta \psi_k \, d\tau \qquad (\beta = a, b, c) \qquad (19.91)$$

pentru nivelele i şi k ce se combină. Ele trebuie să fie invariante faţă de rotaţiile C_2. Componenta P_a îşi păstrează semnul la aplicarea operaţiei $C_2^{(a)}$ şi şi-l schimbă în cazul aplicării operaţiilor $C_2^{(b)}$ şi $C_2^{(c)}$, prin urmare produsul $\psi_i^* \cdot \psi_k$ trebuie să se comporte în mod analog; aceasta are loc în cazul produselor funcţiilor avînd tipurile de simetrie *ee* şi *eo*, cum şi tipurile de simetrie *oo* şi *oe*, ceea ce ne dă prima regulă de selecţie din tabela 19.3. În mod analog se obţin şi celelalte reguli de selecţie.

Cu ocazia cercetării spectrelor de rotaţie în absorbţie, avîndu-se în vedere regulile de selecţie care sînt îndeplinite, se poate stabili care dintre componentele momentului de dipol sînt diferite de zero.

În particular, pentru molecula de apă se observă tranziţii *ee—oo* şi *eo—oe*; de aici rezultă că momentul de dipol este orientat după axa momentului de inerţie mijlociu. Dat fiind că momentul de dipol este orientat după axa de simetrie (vezi § 18.6, p. 630), această axă (axa y din fig. 19.1) este axa momentului de inerţie mijlociu. Axa x, perpendiculară pe aceasta şi situată în planul moleculei, este axa momentului de inerţie minim, iar axa z, perpendiculară pe planul moleculei, axa momentului de inerţie maxim (pentru molecula de apă, care este plană, $I_z = I_x + I_y$, vezi (19.63) şi (19.2)).

În tabela 19.4 sînt date de asemenea regulile de selecţie pentru spectrele Raman.

Pentru componentele diagonale ale tensorului de polarizabilitate se combină nivelele cu aceeași simetrie, iar pentru componentele nediagonale nivelele cu simetrie diferită, două cîte două; regulile de selecție pentru componentele α_{ab}, α_{bc} și α_{ca} sînt aceleași ca și pentru P_c, P_a și P_b din cazul radiației de dipol.

Aceste rezultate se obțin dintr-o dată dacă analizăm elementele componentelor tensorului simetric (vezi (17.139))

$$(\alpha_{\beta\gamma})_{ki} = \int \psi_k^* \alpha_{\beta\gamma} \psi_i \, d\tau \qquad (\alpha, \beta = a, b, c) \tag{19.92}$$

și ținem seama de faptul că la rotațiile $C_2^{(a)}$, $C_2^{(b)}$ și $C_2^{(c)}$ componentele diagonale α_{aa}, α_{bb}, α_{cc} nu se schimbă (ele se transformă ca a^2, b^2 și c^2), iar componentele nediagonale α_{ab}, α_{bc} și α_{ca} se transformă ca P_c, P_a și P_b (de exemplu, cu ocazia rotației $C_2^{(a)}$ în jurul axei a, își păstrează semnul α_{bc}, care se transformă ca bc, și își schimbă semnul α_{ab} și α_{ca}, transformîndu-se ca ab și ca).

Dacă axele principale de inerție a, b, c ale moleculei sînt în același timp și axe principale de polarizabilitate, lucru care are loc în cazul unei simetrii suficient de înalte a moleculei (pentru grupurile de simetrie C_{2v}, D_2 și D_{2h}), atunci $\alpha_{ab} = \alpha_{bc} = \alpha_{ca} = 0$ și în spectrele Raman se combină numai nivelele de rotație cu aceeași simetrie.

Ca și în cazurile tratate anterior, spectre de rotație (în absorbție și emisie) pot avea numai moleculele cu momente de dipol diferite de zero. Asemenea molecule sînt moleculele care au simetria C_1, C_2, C_s și C_{2v}. Tipic și de altfel citat în repetate rînduri este cazul moleculei de apă H_2O. Moleculele cu simetria C_i, D_2, C_{2h} și D_{2h}, pentru care momentul de dipol este nul (vezi tabela 18.1, p. 628), nu prezintă spectre de rotație în absorbție sau emisie, un exemplu tipic oferindu-l molecula de etilenă C_2H_4 (simetria D_{2h}).

Toate moleculele de tip giroscop asimetric pot prezenta spectre Raman de rotație pură, deoarece în cazul lor, ca și în cazul moleculelor de tip giroscop simetric, tensorul polarizabilității nu se reduce la un scalar (vezi § 19.5, p. 656). Pentru moleculele de tip giroscop asimetric, avînd un moment de dipol diferit de zero, se pot calcula intensitățile relative ale liniilor de rotație [286].

Pentru nivelele de rotație înalte ale moleculelor de tip giroscop asimetric trebuie avută în vedere întinderea centrifugală a moleculei. Însă, spre deosebire de cazul moleculelor de tip giroscop simetric, această întindere conduce numai la o deplasare a liniilor de rotație și nu la o despicare a acestora.

§ 19.7. SPECTRELE DE ROTAȚIE ȘI STRUCTURA MOLECULELOR

Actualmente există un material experimental foarte bogat cu privire la spectrele de rotație pură. Au fost studiate spectrele de rotație în absorbție pentru o serie de molecule foarte ușoare, spectre situate în domeniul infrarosu depărtat, în particular spectrul de rotație al moleculei de apă, un spectru tipic de moleculă de tip giroscop asimetric. În ultimii ani s-au cercetat în absorbție spectrele de rotație aparținînd unui număr foarte mare de molecule și care se situează în domeniul microundelor; metoda de absorbție a microundelor a devenit astăzi principala metodă de studiu a spectrelor de rotație pură și a permis să se obțină un mare număr de date cu privire

la structura moleculelor care posedă un moment de dipol. Această metodă se caracterizează printr-o sensibilitate foarte mare și o precizie extrem de înaltă.

Absorbția microundelor se studiază de obicei cu ajutorul spectrografelor de microunde, formate dintr-o sursă de radiație — clistron, ghid de undă, în care se introduce substanța de studiat în stare gazoasă și un receptor de radiație (cu cristal sau termic). În felul acesta, ghidul de undă reprezintă recipientul în care are loc absorbția. Spectrografele de microunde cele mai sensibile permit să se pună în evidență coeficienți de absorbție $\varkappa_\nu$ (vezi (5.98)) de ordinul a 10^{-9}. În cazul acestor spectrografe se poate realiza o putere de rezoluție $\nu/\Delta\nu$ de ordinul a 10^{-6} și să se măsoare frecvențe ale liniilor de rotație cu o precizie relativă pînă la 10^{-7}.

Precizia metodei de absorbție în domeniul infraroșului depărtat este mult mai mică. Spectrografele moderne, destinate acestui domeniu, permit totuși să se măsoare frecvențele liniilor cu o precizie relativă de ordinul a 10^{-4} [117].

O limitare a metodelor de absorbție atît în domeniul microundelor, cît și în domeniul infraroșu constă în aceea că aceste metode sînt aplicabile numai moleculelor care au un moment de dipol. E drept că, pentru moleculele poliatomice care nu au moment de dipol în starea electronică de vibrație fundamentală, un asemenea moment poate apărea în stări de vibrație excitate (în cazul unor vibrații care perturbă simetria moleculei) [289]. Momentul de dipol care apare cu ocazia vibrațiilor este mic, însă, datorită sensibilității metodelor spectroscopiei de microunde, poate fi pus în evidență.

Pentru unele molecule s-au studiat și spectrele Raman de rotație, pe care, așa cum am văzut, le pot prezenta toate moleculele de tip giroscop simetric și asimetric (vezi p. 656 și 664). Trebuie menționat că astfel de cercetări au fost efectuate în ultimii ani de către cercetători canadieni [290].

Importanța deosebită a studiului spectrelor de rotație constă în aceea că pe baza constantelor de rotație obținute experimental se pot determina dimensiunile și forma moleculelor. Pentru moleculele cele mai simple se pot găsi toți parametrii configurației normale a moleculei cercetate. Pentru moleculele biatomice, cunoscînd valoarea constantei B, se determină cu foarte mare precizie distanța dintre nuclee. Pentru moleculele triatomice simetrice neliniare de tip XY_2, asemănătoare moleculei de apă și fiind de tipul giroscop asimetric, din valorile a trei constante A, B și C se găsesc cele două momente de inerție I_a și I_b ($I_c = I_a + I_b$) și din acestea se calculează distanța $X - Y$ și unghiul $Y - X - Y$. De exemplu, pentru molecula SO_2 (fig. 19.9 *a*) din studiul spectrului de absorbție în microunde se obțin valorile constantelor de rotație (în starea de vibrație de zero)

$$A_0 = 60778{,}79 \text{ MHz}, \quad B_0 = 10318{,}10 \text{ MHz}, \quad C = 8799{,}96 \text{ MHz}. \tag{19.93}$$

De aici se calculează valorile momentelor de inerție și din acestea valorile distanțelor S — O, cum și valoarea unghiului de echilibru O — S — O

$$\rho_{SO} = 1{,}432 \text{ Å}, \quad \alpha_{OSO} = 119°32'. \tag{19.94}$$

Pentru molecula de ozon O_3 (fig. 19.9 *b*) se pot obține de asemenea din studiul spectrului de absorbție în microunde, valorile

$$A_0 = 10.6530,0 \text{ MHz}, \ B_0 = 13349,1 \text{ MHz}, \ C_0 = 11834,3 \text{ MHz}, \quad (19.95)$$

cu ajutorul cărora se găsesc valorile distanțelor de echilibru O — O dintre atomul central și cei extremi de O cum și valoarea unghiului de echilibru O—O—O :

$$\rho_{OO} = 1,278 \pm 0,003 \text{ Å}, \quad \alpha_{OOO} = 116°50' \pm 30'. \quad (19.96)$$

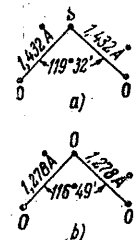


Fig. 19.9. — Molecule neliniare de tipul XY_2 : *a* — bioxid de sulf; *b* — ozon.

Menționăm că pentru o moleculă de tip XY_2, pentru aceleași valori ale constantelor de rotație și ale momentelor de inerție sînt posibile două valori ale unghiului α : una corespunzătoare unui unghi ascuțit, iar cealaltă unui unghi obtuz. Alegerea valorii convenabile se face ținînd seama de faptul că pentru moleculele SO_2 și O_3 (ca și pentru molecula H_2O, vezi p. 663) axa de simetrie este axă a momentului de inerție mijlociu, lucru posibil numai în cazul unui unghi obtuz.

Pentru moleculele triatomice nesimetrice, neliniare, de tipul XYZ și pentru moleculele formate din mai mult de trei atomi, cele trei constante A, B și C nu sînt suficiente pentru determinarea tuturor parametrilor configurației de echilibru, însă numărul mărimilor aflate din experiență poate fi mărit, cercetînd molecule izotopice. Moleculele izotopice au aceeași configurație de echilibru, însă o altă distribuție a maselor și alte momente de inerție. În cazul unei substituții izotopice nesimetrice nu se schimbă numai valorile momentelor de inerție, ci și orientarea axelor principale de inerție ale moleculei în raport cu configurația ei de echilibru.

Drept exemplu pot servi moleculele tetraedrice $CH_2Cl_2^{35}$, $CD_2Cl_2^{35}$, $CD_2Cl_2^{37}$, $CHDCl_2^{35}$, $CH_2Cl^{35}Cl^{37}$, $CD_2Cl^{35}Cl^{37}$ $CHDCl^{35}Cl^{37}$ (fig. 19.10). Configurația de echilibru prezintă o simetrie C_{2v} și, pentru primele trei molecule care au aceeași simetrie în distribuția maselor, una dintre axele principale de inerție coincide cu axa C_2, iar alte două se găsesc în plane σ_v ; pentru celelalte molecule, axele principale au o altă orientare. În cazul moleculelor $CHDCl_2^{35}$, $CH_2Cl^{35}Cl^{37}$ și $CD_2Cl^{35}Cl^{37}$, pentru distribuția maselor se păstrează planul de simetrie (planul CHD pentru $CHDCl_2$ și planul $CCl^{35}Cl^{37}$ pentru celelalte două molecule) și două axe principale se găsesc în acest plan, iar cea de-a treia este orientată perpendicular ; pentru molecula cea mai nesimetrică (în ce privește distribuția maselor), $CHDCl^{35}Cl^{37}$, toate cele trei axe principale se găsesc în afara planelor σ_v.

Studiul spectrului de rotație al acestor molecule în domeniul microundelor a permis să se determine cu o mare precizie, cu ajutorul a 21 de constante de rotație găsite experimental (cîte trei constante A_0, B_0, C_0 pentru fiecare dintre cele șapte molecule studiate), patru parametri ai configurației de echilibru : două distanțe C—H și C—Cl și două unghiuri H—C—H și Cl—C—Cl. Valorile numerice s-au constatat a fi egale cu :

$$\left.\begin{array}{ll} \rho_{CH} = 1,068 \pm 0,005 \text{ Å}, & \rho_{CCl} = 1,7724 \pm 0,0005 \text{ Å}, \\ \alpha_{HCH} = 112°0' \pm 20'', & \alpha_{ClCCl} = 111°47' \pm 1'. \end{array}\right\} \quad (19.97)$$

În cazul de față, unghiurile H—C—H și Cl—C—Cl sînt ceva mai mari decît unghiul tetraedric 109°28', prin urmare unghiurile H—C—Cl sînt ceva mai mici decît unghiul tetraedric. Aceasta se poate interpreta ca o anumită atracție între atomul electropozitiv H și atomul electronegativ Cl.

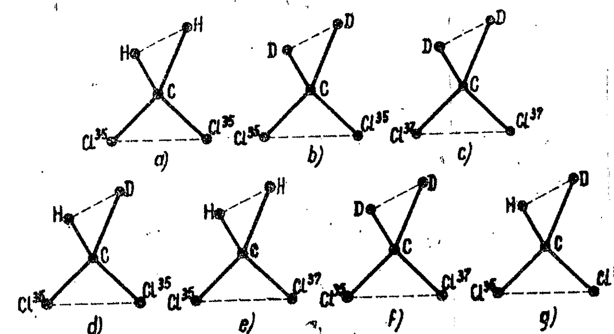


Fig. 19.10. — Substituiți izotopici cu clor ai metanului : *a* — $CH_2Cl_2^{35}$; *b* — $CD_2Cl_2^{35}$; *c* — $CD_2Cl_2^{37}$; *d* — $CHDCl_2^{35}$; *e* — $CH_2Cl^{35}Cl^{37}$; *f* — $CD_2Cl^{35}Cl^{37}$; *g* — $CHDCl^{35}Cl^{37}$.

Pentru moleculele poliatomice, precizia determinării distanțelor dintre atomi pe baza spectrelor de rotație de microunde reprezintă, de regulă, miimi sau una-două sutimi de ångstromi, iar precizia de determinare a unghiurilor de la unul-două minute pînă la cîteva zeci de minute. Cu o precizie și mai mare, care poate atinge zecimi de miimi de ångstrom, se pot determina distanțele dintre atomi în cazul moleculelor biatomice.

Metodele spectroscopiei de microunde permit nu numai să se determine cu o mare precizie parametrii configurațiilor de echilibru ale moleculelor și să se tragă anumite concluzii cu privire la așezarea atomilor în moleculă, dar, ca urmare a puterii de rezoluție foarte înalte a spectrografelor de microunde, permit totodată să se studieze despicările liniilor de rotație și ale nivelelor de rotație. Aceste despicări pot fi legate atît de acțiunea cîmpurilor electrice și magnetice exterioare (efect Stark și efect Zeeman), cît și de influența momentelor nucleare (structura hiperfină). Despicările nivelelor de rotație în cîmpuri electrice și magnetice se pot studia de asemenea direct prin metodele rezonanței electrice și magnetice în fascicule moleculare. Vom analiza în paragrafele următoare problemele legate de despicarea nivelelor de rotație.

Trebuie menționat că sînt posibile de asemenea despicările nivelelor de rotație legate de interacțiunile dintre rotație și vibrații și mișcarea electronică. Aici nu vom trata aceste despicări, lăsîndu-le pentru mai tîrziu, pentru capitolele consacrate spectrelor de vibrație și electronice ale moleculelor.

§ 19.8. ACȚIUNEA CÎMPURILOR EXTERIOARE ASUPRA NIVELELOR DE ROTAȚIE ȘI A LINIILOR DE ROTAȚIE

Așa cum am văzut, spectre de rotație pură în absorbție prezintă moleculele care au un moment de dipol diferit de zero. Pentru asemenea molecule un rol esențial îl joacă despicarea nivelelor de rotație ale moleculei în cîmp electric exterior, adică efectul Stark la nivele de rotație.

După tipul moleculei putem avea efect Stark liniar, proporțional cu intensitatea cîmpului electric $\mathscr{E}$, sau efect Stark pătratic, proporțional cu pătratul acestei intensități (vezi § 15.1 p. 491). În cazul moleculelor de tip giroscop simetric, care au un moment de dipol și, în consecință, aparțin grupurilor punctuale C_{nv} sau C_n ($n \geqslant 3$), se obține o despicare liniară a nivelelor de rotație. Pentru un nivel cu valori date ale numerelor cuantice J și K, se obțin, în conformitate cu valorile lui m_j ale proiecțiilor momentului de rotație J pe direcția cîmpului electric $\mathscr{E}$, subnivele avînd energiile

$$\Delta E_{JKm_j} = -\frac{P\mathscr{E}K}{J(J+1)} m_J \quad (m_J = J,\ J-1, \ldots, -J), \qquad (19.98)$$

unde P este momentul de dipol al moleculei.

Formula (19.98) se obține cu ușurință din raționamente intuitive dacă se ține seama de faptul că momentul de dipol este orientat după axa moleculei și, prin urmare, este paralel cu componenta vectorului $\mathbf{J}$ după axa moleculei (fig. 19.11 *a*). Cu ocazia rotirii moleculei în jurul direcției vectorului $\mathbf{J}$, momentul de dipol dă proiecția $P_J = P\cos\alpha = P\dfrac{K}{J}$ pe această direcție. Energia dipolului avînd momentul $\mathbf{P}_J$, orientat de-a lungul vectorului $\mathbf{J}$ în cîmp electric este (vezi (15.3))

$$\Delta E = -(\mathbf{P}_J \mathscr{E}) = -P_J\mathscr{E}\cos\vartheta = -P_J\mathscr{E}\frac{m_J}{J} = -P\mathscr{E}\frac{K}{\mathbf{J}^2} m_J \qquad (19.99)$$

și, înlocuind pe $\mathbf{J}^2$ prin $J(J+1)$, obținem (19.98) *.

Pentru tranzițiile de dipol $J \to J+1$ și $K \to K$ (vezi (19.76)): pentru $\Delta m_J = 0$ (componente π, momentul de dipol al tranziției este paralel cu cîmpul $\mathscr{E}$) obținem

$$\delta_{m_J, m_J} = \Delta E_{J+1, Km_J} - \Delta E_{JKm_J} = 2P\mathscr{E}\frac{Km_J}{J(J+1)(J+2)} \qquad (19.100)$$

și pentru $\Delta m_J = \pm 1$ (componente σ, momentul de dipol al tranziției este perpendicular pe $\mathscr{E}$)

$$\delta_{m_J, m_J+1} = \Delta E_{J\pm1, K, m_J\pm1} - \Delta E_{JKm_J} = P\mathscr{E}\frac{K(2m_J \mp J)}{J(J+1)(J+2)}. \qquad (19.101)$$

*Formula (19.98) se obține ușor prin metodele mecanicii cuantice, luînd valoarea medie a energiei de perturbare $-(\mathbf{P}\mathscr{E})$, corespunzătoare stării cu valori date ale lui J, K și m_J.

Distanțele dintre subnivele vecine ($\Delta m_J = 1$) pentru $K = J$ fiind egale în baza relației (19.98) cu $\dfrac{P\mathscr{E}}{J+1}$, deplasările maxime ale liniilor pentru $K = J$ și $m_J = J$ reprezintă, conform cu (19.100) și (19.101), $\dfrac{2P\mathscr{E}J}{(J+1)(J+2)}$ și $\dfrac{3P\mathscr{E}J}{(J+1)(J+2)}$ în felul acesta, despicările au ordinul de mărime al mă-

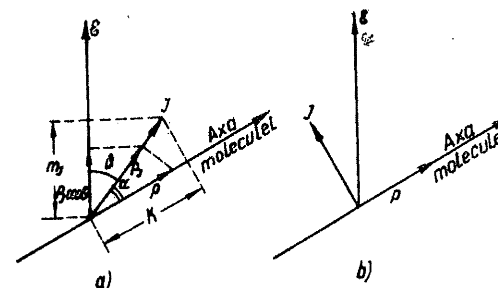


Fig. 19.11. — Proiecția momentului de dipol al moleculei: *a* — pentru o moleculă de tip giroscop simetric; *b* — pentru o moleculă liniară.

rimii $P\mathscr{E}/J$ și descresc proporțional cu $1/J$. Pentru $P = 10^{-18}$ C.G.S.E.S. (1 debye) și $\mathscr{E} = 1\,000$ V/cm obținem

$$\frac{P\mathscr{E}}{J} = \frac{10^{-18}\cdot 1\,000}{300}\frac{1}{J}\,\text{erg} = \frac{3{,}3\cdot 10^{-18}}{J}\,\text{erg} = \frac{0{,}017}{J}\,\text{cm}^{-1} = \frac{500}{J}\,\text{MHz}, \qquad (19.102)$$

adică despicările sînt apreciabile chiar în cazul unor J mari. În domeniul microundelor, pentru o frecvență $\nu = 1\ \text{cm}^{-1} = 30\,000$ MHz, $\dfrac{\Delta\nu}{\nu}$ este de ordinul a $10^{-2} - 10^{-3}$.

În cazul moleculelor liniare și al moleculelor de tip giroscop asimetric (care au un moment de dipol și, prin urmare, aparțin grupurilor punctuale $C_{\infty v}$ și C_1, C_s și respectiv C_{2v}) se obține numai un efect Stark pătratic. Aceasta se datorește faptului că valoarea medie a momentului de dipol într-un sistem de coordonate fix poate fi diferită de zero, așa cum se poate arăta (vezi mai jos) numai în cazul existenței unei degenerări a nivelelor de energie (în afară de degenerarea în raport cu m_J). În cazul moleculelor de tip giroscop simetric există o degenerare în raport cu K, fapt datorită căruia valoarea medie a momentului de dipol pentru $K \neq 0$ este diferită de zero. În cazul moleculelor liniare și al moleculelor de tip giroscop asimetric, degenerarea în raport cu K nu are loc, deoarece în primul caz $K = 0$, iar în cel de-al doilea caz degenerarea se înlătură cu ocazia trecerii de la

cazurile-limită ale giroscoapelor simetrice alungit și turtit la giroscopul asimetric (vezi § 19.6, p. 658).

În conformitate cu reprezentările intuitive, proiecția medie a momentului de dipol al unei molecule în rotație pe orice direcție în spațiu este nulă în amîndouă aceste cazuri. Acest lucru se vede imediat în cazul moleculei liniare : cu ocazia rotației ei efectuate în jurul unei axe perpendiculare pe axa moleculei (fig. 19.11 *b*), valoarea medie a momentului de dipol orientat după axa moleculei este nulă.

Egalitatea cu zero a valorii medii a momentului de dipol pentru stările nedegenerate rezultă din faptul că pentru un sistem atomic, cu ocazia oglindirii tuturor coordonatelor în origine ($\xi' = -\xi$, $\eta' = -\eta'$, $\zeta' = -\zeta$), energia E, momentul mecanic $\mathbf{J}$ și proiecția lui J_ζ nu se modifică (din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive momentul mecanic își păstrează direcția, operatorul $\hat{\mathbf{M}}_p = \hbar \mathbf{J}$ nu-și schimbă semnul), iar momentul de dipol își *schimbă semnul*. Se constată astfel că, pentru aceleași valori ale lui E, J și m_J, momentul de dipol este de semn opus, ceea ce este imposibil dacă starea este nedegenerată, însă poate avea loc în cazul unor stări degenerate între ele și care diferă prin orientări opuse ale momentului de dipol. În această situație trebuie avut în vedere că momentul sistemului reprezintă valoarea medie a operatorului momentului de dipol $\mathbf{P} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i$ (vezi (4.33)), care, pentru o stare nedegenerată, trebuie să aibă o valoare bine determinată.

Menționăm că din concluzia trasă, care de altfel are un caracter general (vezi [70], p. 128), rezultă, cu privire la un nucleu cu stări nedegenerate (în cazul unor E, J și m_J), egalitatea cu zero a momentului de dipol electric al nucleului. Același lucru are loc și pentru momentele electrice de ordinul $2^3, 2^5, \ldots, 2^l$ (l impar) și pentru momentele magnetice de ordinul $2^2, 2^4, \ldots, 2^l$ (l par), deoarece momentele corespunzătoare își schimbă semnul cu ocazia oglindirii în originea coordonatelor, analog cu momentul de dipol [30]. În felul acesta, pentru nuclee sînt posibile momente electrice de ordinul 2^l (l par) și momente magnetice de ordinul 2^l (l impar). Obținem astfel unul dintre rezultatele expuse fără demonstrație în § 16.1 (vezi p. 507).

Pentru o moleculă liniară, despicarea pătratică a nivelelor de rotație este descrisă de formula

$$\Delta E_{Jm_J} = \frac{P^2\mathscr{E}^2}{BJ(J+1)} \frac{J(J+1) - 3m_J^2}{2(2J-1)(2J-3)} \; (J > 0); \quad \Delta E_{00} = -\frac{P^2\mathscr{E}^2}{6B} \; (J = 0). \tag{19.103}$$

Această formulă se obține prin metodele mecanicii cuantice în a doua aproximație a teoriei perturbațiilor, calculîndu-se corecția pentru energie (vezi [70], p. 231).

$$\Delta E_{Jm_J} = \sum_{J, m_J} \frac{|P_{Jm_J, J'm_{J'}}|^2 \mathscr{E}^2}{E_J - E_{J'}}, \tag{19.104}$$

unde $\mathbf{P}_{Jm_J, J'm_{J'}}$ sînt elementele de matrice ale energiei momentului de dipol luate după funcțiile stărilor $J'm_J$ și $Jm_{J'}$; în cazul considerat, $J' = J \pm 1$ și $m_{J'} = m_J$, adică suma se reduce la doi termeni.

Formula (19.103) se obține cu aproximație din considerente intuitive analizînd influența cîmpului electric asupra unei molecule în rotație (vezi [70], p. 229, și [42], p. 252), influență proporțională cu raportul mic $\gamma = \frac{P\mathscr{E}}{BJ(J+1)}$ dintre energia moleculei în cîmp și energia de rotație $E_{rot} = BJ(J+1)$. Se constată că energia suplimentară este diferită de zero și, ca ordin de mărime, este $P\mathscr{E}\gamma = \frac{(P\mathscr{E})^2}{BJ(J+1)}$. În particular, în cazul rotației moleculei în

jurul unei axe perpendiculare pe cîmpul $\mathscr{E}$ (fig. 19.12), ceea ce corespunde la $m = 0$, energia suplimentară se obține pe seama unei viteze mai mari de rotație a dipolului în cazul orientării lui în sensul cîmpului decît în cazul unei orientări de sens opus (vezi fig. 19.12 *a* și *b*). Variația momentului mecanic $M_p = I\omega$ este egală cu momentul forței $P\mathscr{E} \cos \varphi$ (ω fiind viteza unghiulară a moleculei al cărei moment de inerție este I, iar φ unghiul de rotire al dipolului care este o funcție de timp). Avem

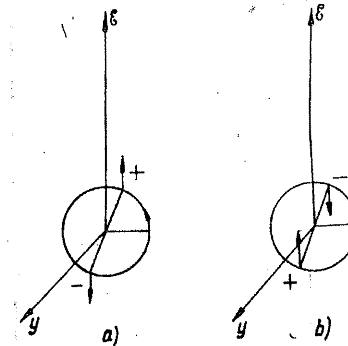


Fig. 19.12. — Rotația unei molecule liniare în jurul unei axe perpendiculare pe cîmp : *a* — orientarea dipolului în sensul cîmpului ; *b* — orientarea dipolului în sens opus față de cîmp.

$$\frac{dM_p}{dt} = I\frac{d\omega}{dt} = P\mathscr{E} \cos \varphi. \tag{19.105}$$

Înlocuind aproximativ pe φ prin $\omega_0 t$, unde ω_0 este viteza unghiulară la momentul $t = 0$ și integrînd (19.105), obținem

$$\omega = \omega_0 + \frac{P\mathscr{E}}{I\omega_0} \sin \omega_0 t = \omega_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{P\mathscr{E}}{\frac{1}{2} I\omega_0^2} \sin \omega_0 t\right), \tag{19.106}$$

de unde se vede că, în cazul unui raport $\frac{P\mathscr{E}}{\frac{1}{2} I\omega_0^2} = \frac{P\mathscr{E}}{E_{rot}}$ mic, ω diferă puțin de ω_0. Mediind energia de rotație $\frac{1}{2} I\omega^2$, la $\frac{1}{2} I\omega_0^2$ se adaugă o energie egală cu

$$\Delta E = \frac{1}{8} P\mathscr{E} \frac{P\mathscr{E}}{\frac{1}{2} I\omega_0^2}; \tag{19.107}$$

înlocuind pe $\frac{1}{2} I\omega_0^2$ prin $BJ(J+1)$, obținem o expresie care pentru $m_J = 0$ diferă de (19.103) numai prin factorul $\frac{J(J+1)}{\left(J - \frac{1}{2}\right)\left(J - \frac{3}{2}\right)} \approx 1$.

Conform cu (19.103), distanța dintre subnivelele vecine este

$$\Delta E_{Jm_J} - \Delta E_{J,\, m_J+1} = \frac{P^2\mathscr{E}}{BJ(J+1)} \frac{6m_J+3}{2(2J-1)(2J-3)}, \qquad (19.108)$$

ceea ce pentru $m_J = J$ dă o mărime de ordinul a $P\mathscr{E}\frac{1}{J}\frac{P\mathscr{E}}{BJ(J+1)}$, adică o mărime mai mică cu factorul $\gamma = \frac{P\mathscr{E}}{BJ(J+1)}$ decît în cazul unei despicări liniare a nivelelor (vezi mai înainte, p. 669). Pentru $P = 10^{-18}$ C.G.S.E.S. și $\mathscr{E} = 1\,000$ V/cm, $P\mathscr{E} = 0{,}017\ \text{cm}^{-1} = 500$ MHz și, în cazul unor energii de rotație de ordinul a $1 - 10\ \text{cm}^{-1}$ adică de ordinul a 30 000—300 000 MHz, raportul γ este de ordinul $10^{-2} - 10^{-3}$.

Este important că, datorită proporționalității dintre despicarea nivelelor de rotație (și despicarea corespunzătoare a liniilor spectrale) și pătratul intensității cîmpului, aceste despicări cresc rapid o dată cu creșterea cîmpului.

Se poate obține formula pentru despicarea pătratică prin efect Stark în cazul unor molecule de tip giroscop asimetric; mărimea despicării este o funcție a parametrului $\varkappa$ (vezi (19.59)), care caracterizează asimetria giroscopului [288]. Formula pentru energia suplimentară în cîmp electric este de forma

$$\Delta E_{J\tau m_J} = (A_{J\tau}(\varkappa) + B_{J\tau}(\varkappa)\, m_J^2)\, P^2\mathscr{E}^2, \qquad (19.109)$$

unde $A_{J\tau}$ și $B_{J\tau}$ sînt niște constante care descresc o dată cu creșterea lui J și care depind de $\tau = K_{-1} - K_1$ (vezi (19.86)). Analog cu (19.103), $\Delta E_{J\tau m_J}$ depinde de m_J^2. Pentru giroscoapele puțin asimetrice, cum și în cazul general al nivelelor apropiate, cînd distanța dintre nivelele vecine ale giroscopului este de ordinul a $P\mathscr{E}$, despicarea, patratică a nivelelor în cîmp electric trece într-o despicare liniară.

În cazul liniilor de rotație în absorbție, efectul Stark se observă cu ușurință în domeniul microundelor. Concomitent se pot observa direct tranzițiile dintre subnivele cu ocazia despicării Stark prin metoda rezonanței electrice în fascicule moleculare: sub acțiunea cîmpului electric alternativ de frecvență ν perpendicular pe cîmpul electric constant, au loc tranziții de rezonanță între subnivelele cu $\Delta m = 1$ pentru o frecvență a cîmpului care coincide cu frecvența tranziției.

Importanța deosebită a studiului efectului Stark constă în aceea că pe baza despicării Stark găsite experimental se pot determina valorile momentelor de dipol ale moleculelor. Prin metoda absorbției microundelor s-au obținut un mare număr de date cu privire la momentele de dipol ale moleculelor.

În spectroscopia microundelor, efectul Stark joacă un rol important și din punct de vedere metodic. Sub acțiunea unui cîmp electric alternativ se obține o despicare a liniilor care variază periodic în timp, lucru care poate fi utilizat în spectrografele de microunde pentru modularea frecvenței. Asemenea spectrografe de microunde cu *modulație Stark* se utilizează actualmente pe scară largă [70]; frecvențele de modulare pot fi foarte diferite, însă de cele mai multe ori se alege o frecvență de modulare de ordinul a 100 kHz.

Pentru o serie de molecule, valorile momentelor de dipol au fost găsite prin metoda rezonanței electrice în fascicule moleculare, metodă care permite să se obțină date destul de exacte. Această metodă importantă este analogă metodei de rezonanță magnetică în fascicule moleculare, numai că în instalațiile respective (vezi schema din fig. 14.14, p. 478) toate cîmpurile magnetice se înlocuiesc prin cîmpuri electrice. Focalizarea fasciculului se realizează cu ajutorul cîmpurilor constante neomogene A și B, care deviază particulele din fascicul în sensuri opuse, iar tranzițiile au loc sub acțiunea cîmpului alternativ de frecvență radio care se aplică peste cîmpul omogen constant C, existent între cîmpurile A și B. Devierea particulelor din fasciculul molecular care străbate cîmpul electric neomogen, ca urmare a existenței la acestea a unui moment de dipol, poate fi utilizată pentru sortarea moleculelor în rotație după stări care diferă prin valorile lui J. În particular putem izola molecule aflate într-o anumită stare și obține o emisie forțată în formă pură. Acest lucru a fost realizat de către Prohorov și Basov într-un generator molecular [256] (vezi p. 175). O instalație analogă a fost elaborată de către cercetători americani* [257]. În fasciculul molecular care străbate un cîmp electric neomogen, moleculele aflate în stări diferite sînt deviate în mod diferit; moleculele aflate în starea excitată E_i, deviate într-un anumit mod, pătrund în rezonatorul acordat pe frecvența de tranziție $\nu = \frac{1}{h}(E_i - E_k)$ în domeniul microundelor, din starea excitată E_i în starea neexcitată (sau mai puțin excitată) E_k. Sub acțiunea cîmpului de frecvență radio, moleculele emit o radiație care, la rîndul ei, stimulează emiterea radiației de către alte molecule. Dacă puterea din rezonator este mai mică decît puterea emisiei forțate, atunci are loc autoexcitarea: generarea oscilațiilor cu o frecvență de rezonanță ν. Starea staționară a generatorului este determinată de efectul de saturație, în care caz, creșterea în continuare a puterii de emisie devine imposibilă din cauza creșterii puterii pierderilor. Dat fiind că probabilitatea tranzițiilor de pe nivelul excitat în domeniul microundelor este foarte mică și, prin urmare, lărgimile acestui nivel și ale liniei emise sînt mici, se obține o putere de rezoluție foarte mare și este posibilă o stabilizare a frecvenței cu o precizie extraordinară, de ordinul a 10^{-11}.

Să analizăm acum efectul Zeeman pentru nivelele de rotație ale moleculelor. În cazul moleculelor avînd un moment mecanic electronic și, prin urmare, un moment magnetic electronic, pentru molecule paramagnetice despicarea nivelelor este de același ordin de mărime $\mu_B H$ ca în cazul atomilor (vezi § 14.1, p. 442). Pe noi ne va interesa însă cazul obișnuit al molecu-

* Această instalație a fost denumită de ei „maser", ceea ce înseamnă *microwave amplification by stimulated emission of radiation* (amplificare în domeniul microundelor cu ajutorul radiației de emisie stimulată). Denumirea de „maser" se utilizează frecvent pentru amplificatoarele paramagnetice din domeniul microundelor, iar denumirea analogă de „laser" (*light amplification*, adică amplificarea luminii) pentru amplificatoarele cuantice de lumină în domeniul optic (vezi sfîrșitul § 5.4, p. 175).

43 – c. 108

lelor stabile cu moment electronic nul (vezi sfîrșitul § 19.1, p. 640)* , cînd despicarea Zeeman a nivelelor de rotație este determinată de momente magnetice foarte mici, de ordinul magnetonului nuclear, legate de rotația moleculelor (vezi § 2.5, p. 66). Reprezentînd în mod analog momentul de rotație sub forma

$$\mu_J = g_J \mu_{nucl} \mathbf{J}, \tag{19.110}$$

obținem energia suplimentară în cîmp magnetic egală cu

$$E = -(\mu_J \mathbf{H}) = -g_J \mu_{nucl} J_z H = -g_J \mu_{nucl} H m_J (m_J = J, J-1, \ldots, -J), \tag{19.111}$$

adică fiecare nivel de rotație se despică în $2J+1$ subnivele. În mod corespunzător are loc despicarea liniilor de rotație, despicare analogă efectului Zeeman în cîmp slab pentru nivelele electronice de energie ale atomilor. Momentele de rotație ale nucleelor sînt foarte mici; mărimile $g_J \mu_{nucl}$ nu reprezintă decît zecimi sau chiar sutimi de magnetoni nucleari. De aceea și valoarea despicării Zeeman este mică. În cîmpuri magnetice de ordinul a 10 000 gauss, ea nu depășește, de regulă, cîteva MHz (10^{-4} cm^{-1}, vezi (16.11)).

Mărimile momentelor magnetice de rotație pot fi găsite cu ocazia studiului efectului Zeeman la liniile de absorbție în domeniul microundelor, cum și prin metoda rezonanței magnetice în fascicule moleculare. Cu ajutorul ultimei metode au fost determinate cu mare precizie valorile momentelor magnetice de rotație ($(\mu_{Jz})_{max}$, vezi (16.6)) ale moleculelor de hidrogen și deuteriu.

Pentru H_2

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mu_J}{J} &= \frac{\mu_J}{1} = g_J \mu_{nucl} = (0{,}8829 \pm 0{,}0007)\mu_{nucl} \quad \text{pentru } J = 1 \\ \frac{\mu_J}{J} &= \frac{\mu_J}{2} = g_J \mu_{nucl} = (0{,}882265 \pm 0{,}000035)\mu_{nucl} \quad \text{pentru } J = 2 \end{aligned}\right\} \tag{19.112}$$

și pentru D_2

$$\frac{\mu_J}{J} = \frac{\mu_J}{1} = g_J \mu_{nucl} = (0{,}442884 \pm 0{,}000052)\,\mu_{nucl} \quad \text{pentru } J = 1. \tag{19.113}$$

După cum arată datele experimentale, există abateri mici de la proporționalitate între μ_J și J. Raportul μ_H/μ_D diferă și el întrucîtva de raportul maselor M_D/M_H.

Valorile momentelor magnetice de rotație pot fi evaluate pe cale teoretică; se constată astfel că pătura electronică rămîne puțin în urmă față de nuclee în timpul rotației moleculei. Menționăm că, în cazul general al moleculelor poliatomice, în locul unui singur factor g_J care leagă vectorii $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_J$ și $\mathbf{J}$ (vezi (14.31)) trebuie introdus tensorul de rangul al doilea $g_{\beta\gamma}$, care leagă liniar — într-un sistem mobil — componentele $\mu_{J\beta}$ ale momentului magnetic $\boldsymbol{\mu}$ de componentele J_γ ale momentului mecanic $\mathbf{J}$ ($\beta, \gamma = x, y, z$). În felul acesta, în conformitate cu reprezentările intuitive, momentul magnetic, solidar legat cu molecula, nu coincide ca direcție cu momentul ei mecanic. În conformitate cu mecanica cuantică, momentul magnetic într-o anumită stare, în general, reprezintă o anumită mărime medie $\bar{\mu}$ analogă momentului de dipol și polarizabilității.

* În legătură cu efectul Zeeman în cazul moleculelor paramagnetice, vezi [70], p. 259.

§ 19.9. INFLUENȚA MOMENTELOR NUCLEARE ASUPRA NIVELELOR DE ROTAȚIE ȘI A LINIILOR DE ROTAȚIE

Existența unor momente ale nucleelor se resimte în mare măsură asupra nivelelor de rotație ale moleculelor, condiționînd structura hiperfină a acestor nivele. Spre deosebire de atomi, pentru care rolul principal îl joacă structura magnetică legată de momentele magnetice ale nucleelor, în cazul moleculelor al căror moment electronic este nul rolul principal îl joacă structura electrică legată de momentele de cvadripol ale nucleelor.

Energia suplimentară a nucleului, care are spinul I și un moment de cvadripol Q, într-un cîmp electric neomogen, orientat după axa ζ și formînd un unghi ϑ cu direcția vectorului $\mathbf{I}$, este determinată cu ajutorul formulelor (16.19)—(16.23), în care $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}$ trebuie înlocuit prin $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \zeta}$; prin $\mathbf{J}$ trebuie înțeles momentul de rotație al moleculei. Avem

$$\Delta E_F^{(cvadr)} = eQ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta} \frac{{}^3/_4\, C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}, \tag{19.114}$$

unde $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$; F determină valoarea momentului mecanic total al moleculei $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$. Deosebirea față de cazul atomului constă în aceea că gradientul cîmpului electric $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \zeta} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} = -q_\zeta$, luat după direcția ζ fixă în spațiu, depinde de rotația moleculei și este necesar să se treacă la gradientul cîmpului într-un sistem fix, solidar legat cu molecula. Gradientul cîmpului creat de pătura electronică a moleculei într-un sistem mobil nu depinde de rotația moleculei și reprezintă o caracteristică a cîmpului respectiv.

Cu ocazia trecerii de la sistemul fix ξ, η, ζ (ζ este direcția vectorului $\mathbf{J}$ care coincide cu direcția cîmpului electric neomogen, condiționat de învelișul electronic al moleculei aflate în rotație, vezi p. 514; acolo direcția cîmpului a fost notată cu z) la un sistem mobil, pentru o moleculă de tip giroscop simetric cu axa de simetrie z avem [70]

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} = \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1\right] \frac{J}{2J+3} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}. \tag{19.115}$$

Pentru o moleculă liniară ($K = 0$), (19.115) se reduce la

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} = -\frac{J}{2J+3} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}. \tag{19.116}$$

Energia suplimentară (19.114) capătă forma

$$\Delta E_F^{(\text{cvadr})} = \frac{B\left(3\,\dfrac{K^2}{J(J+1)} - 1\right)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}\left[\frac{3}{4}\,C(C+1) - I(I+1)J(J+1)\right], \tag{19.117}$$

unde

$$B = eQ\,\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = eQq_z \tag{19.118}$$

este constanta de interacțiune cvadripolară, egală cu produsul dintre momentul de cvadripol și gradientul cîmpului $q_z = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}$, luat după axa de simetrie a moleculei.

Pentru molecule de tip giroscop asimetric se obține o expresie mai complicată,

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial \zeta^2} = \varphi_a(J,\varkappa)\,\frac{\partial^2\varphi}{\partial a^2} + \varphi_b(J,\varkappa)\,\frac{\partial^2\varphi}{\partial b^2} + \varphi_c(J,\varkappa)\,\frac{\partial^2\varphi}{\partial c^2}, \tag{19.119}$$

unde $\frac{\partial^2\varphi}{\partial a^2} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a}$, $\frac{\partial^2\varphi}{\partial b^2} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial b}$, $\frac{\partial^2\varphi}{\partial c^2} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c}$ sînt componentele gradientului cîmpului electric după axele principale de inerție, iar $\varphi_a(J,\varkappa)$, $\varphi_b(J,\varkappa)$ și $\varphi_c(J,\varkappa)$ niște funcții de numărul cuantic J și de parametrul $\varkappa$, care caracterizează asimetria giroscopului.

Constantele de interacțiune cvadripolară în diversele cazuri au valori cuprinse între limite destul de largi, de la cîțiva MHz pînă la cîteva mii de MHz, adică dela 10^{-4} pînă la 10^{-1} cm^{-1}. În mod corespunzător, despicările liniilor de rotație în absorbție în domeniul microundelor pot fi destul de mari. Tabloul observat în spectru și determinat de mărimea acestor despicări (în cazul giroscopului simetric, în conformitate cu formula (19.117)) și de regulile de selecție $\Delta F = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$ și $\Delta I = 0$ (aceleași ca și în cazul structurii hiperfine în spectrele atomice, vezi p. 534), poate fi foarte complicat.

Am analizat cazul despicării hiperfine determinate de un nucleu avînd spinul $I \neq 0$. Dacă însă molecula conține cîteva nuclee de acest gen, atunci tabloul de despicare se complică și mai mult.

O importanță deosebită prezintă determinarea pe baza datelor experimentale a constantelor de interacțiune cvadripolară. Aceste constante pot fi găsite studiindu-se în domeniul microundelor structura hiperfină electrică a liniilor de rotație în absorbție, cum și prin metoda rezonanței electrice în fascicule moleculare formate din molecule ale căror nivele de rotație prezintă o structură electrică hiperfină.

Nu vom analiza aici efectul Stark pentru asemenea molecule, efect care stă la baza determinării constantelor de interacțiune cvadripolară prin metoda rezonanței electrice în fascicule moleculare (pentru tratarea acestei chestiuni, vezi [70], [42] și [43]).

Cunoscînd constanta de interacțiune cvadripolară și calculînd pe cale teoretică valoarea gradientului cîmpului electric, se poate găsi momentul de cvadripol al nucleului și, invers, cunoscînd valoarea momentului de

cvadripol, se poate găsi gradientul cîmpului. Determinarea gradientelor cîmpurilor electrice care acționează în interiorul moleculelor asupra nucleelor prezintă un mare interes din punctul de vedere al studierii proprietăților învelișurilor electronice ale moleculelor și, în particular, legat de studiul distribuției densității electronice în cazul unor diverse tipuri de legături chimice.

Structura magnetică hiperfină pentru molecule al căror moment electronic este nul este condiționată de interacțiunea momentelor magnetice ale nucleelor cu momentele magnetice de rotație ale moleculei. Energia de interacțiune este de forma (vezi (2.79) și (2.83), $J = F$, $J_1 = I$, $J_2 = J$)

$$E = A\,(\mathbf{IJ}) = A\,\frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2}, \tag{19.120}$$

unde constanta A, proporțională cu momentul magnetic al nucleului și cu momentul de rotație, este foarte mică, de ordinul a 1—100 kHz. De aceea este foarte mică și despicarea magnetică hiperfină. Această despicare se poate observa în cazul liniilor de rotație în absorbție în domeniul microundelor. Asemenea cercetări necesită utilizarea unor spectrografe de microunde cu o mare putere de rezoluție (vezi p. 665).

Influența momentelor nucleare asupra nivelelor de rotație și asupra liniilor de rotație se observă însă nu numai în despicarea lor hiperfină. În cazul moleculelor care au simetrie și conțin nuclee echivalente, diversele nivele de rotație prezintă *ponderi statistice diferite*, care depind de valoarea spinului nuclear I. Aceasta conduce la efectul de *alternare a intensităților* liniilor de rotație în spectrele moleculare (atît a liniilor de rotație pură, cît și a liniilor de vibrație-rotație și electronice — de vibrație-rotație). Diversele ponderi statistice ale nivelelor de rotație trebuie luate în considerare și la efectuarea calculelor termodinamice [110].

Vom analiza ponderile statistice ale nivelelor de rotație, utilizînd exemplul moleculelor biatomice cu nuclee identice și avînd un spin $I = 1/2$. Din categoria unor asemenea molecule face parte molecula de hidrogen H_2, care conține doi protoni $\left(I_p = \frac{1}{2}\right)$. Însumînd, spinii celor două nuclee, obținem spinul total

$$I = 1{,}0. \tag{19.121}$$

Așa cum se poate arăta, stările care au un spin rezultant $I = 1$ și $I = 0$ se bucură de proprietăți de simetrie diametral opuse. Starea cu $I = 1$ este simetrică (*s*), iar starea cu $I = 0$ — antisimetrică (*a*) în raport cu permutarea nucleelor identice. Față de permutarea nucleelor identice se deosebesc de asemenea și stările de rotație, și anume stările cu J pari ($J = 0, 2, 4, \ldots$) sînt simetrice, iar stările cu J impar ($J = 1, 3, 5, \ldots$) antisimetrice. Simetria stării moleculei cu valori date ale lui I și J este determinată de simetria față de spinul rezultant al nucleelor și de simetria în raport cu rotația. Ca urmare, obținem proprietățile de simetrie prezentate în tabela 19.5.

Așa cum s-a arătat în capitolul 3 (vezi p. 86), toate stările sistemului atomic care conțin particule identice cu spin semiîntreg sînt antisimetrice în raport cu permutarea unor asemenea particule; prin urmare în cazul considerat ($I = 1/2$), stările totale ale moleculei sînt antisimetrice*.

Tabela 19.5

Simetria stărilor moleculei constituite din două nuclee identice cu $I = \frac{1}{2}$

Valorile lui I	Simetria stării nucleului	Valorile lui J	Simetria stării de rotație	Simetria stării moleculei
1	s	0, 2, 4, 6, . . .	*s*	*s*
0	a	0, 2, 4, 6, . . .	*s*	*a*
1	s	1, 3, 5, ...	*a*	*a*
0	a	1, 3, 5, ...	*a*	*s*

De aceea, în cazul unui J par sînt posibile numai stările cu $I = 0$, iar în cazul unui J impar stările cu $I = 1$. Ponderea statistică a stărilor cu $I = 0$ este $(2I + 1)(2J + 1) = (2J + 1)$, iar cea a stărilor cu $I = 1$ este $(2I + 1)(2J + 1) = 3(2J + 1)$. În felul acesta există două specii de molecule, molecule cu $I = 0$, care se pot găsi în stări de rotație cu J par ($J = 0, 2, 4, \ldots$), și molecule cu $I = 1$, care se pot găsi în stări cu J impar ($J = 1, 3, 5, \ldots$); pentru ultimele, ponderile statistice sînt de trei ori mai mari decît pentru primele.

Moleculele în *stări para*, cu $I = 0$, se transformă foarte lent în molecule aflate în *stări orto*, cu $I = 1$**, și de aceea amestecul unor asemenea molecule se poate trata ca un amestec de două gaze. În particular pentru hidrogen, obținem *para-hidrogen*, format din molecule cu $I = 0$, adică molecule aflate în stări cu $J = 0, 2, 4, \ldots$ și *orto-hidrogen*, format din molecule cu $I = 1$, adică molecule aflate în stări cu $J = 1, 3, 5, 7\ldots$ La temperaturi înalte ($kT \gg 2B$), avem de trei ori mai multe molecule de orto-hidrogen decît molecule de para-hidrogen. Dimpotrivă, la temperaturi foarte joase ($kT \ll 2B$), în conformitate cu (19.32), toate moleculele se află în stări cu $I = 0$. Dacă încălzim brusc un asemenea gaz, răcit în prealabil vreme îndelungată (multe săptămîni sau chiar luni), el este format numai din para-hidrogen și din el lipsesc molecule aflate în stări de rotație cu J impar [292].

Existența a două varietăți de hidrogen — para-hidrogen și orto-hidrogen — a fost stabilită experimental de către Bonhoefer și Harteck [293] și de alți cercetători [79]; ea constituie o dovadă evidentă a rolului

* Acest lucru este valabil dacă starea de vibrație și starea electronică a moleculei sînt simetrice. În cazul unei molecule biatomice, starea de vibrație este totdeauna simetrică față de permutarea nucleelor identice, iar starea electronică este simetrică pentru majoritatea covîrșitoare a moleculelor homonucleare (cu excepția moleculei O_2).

** Din cauza interdicției tranzițiilor între stări simetrice și antisimetrice în raport cu spinul nucleului. Această interdicție este aproape riguroasă.

spinului nuclear, cum și o confirmare a justeții clasificării stărilor moleculelor după simetria lor.

Deosebirea în ce privește ponderile statistice dintre nivelele de rotație cu J par și impar se manifestă și în alternarea intensităților liniilor de rotație în spectrele moleculare ale hidrogenului. În particular, în spectrele Raman de rotație pură (posibile pentru toate moleculele biatomice, în particular și pentru molecule formate din atomi identici, vezi § 19.2, p. 644) cu regula de selecție $\Delta J = \pm 2$ (vezi (19.35)), liniile corespunzătoare tranzițiilor dintre nivelele pare 0—2, 2—4, 4—6. . ., sînt mai puțin intense decît liniile corespunzătoare tranzițiilor 1—3, 3—5, 5—7, . . ., în conformitate cu populațiile nivelelor

$$\left.\begin{aligned} n_J &= (2J + 1)\, n_0 e^{-\frac{E_J}{kT}} \text{ pentru } J = 0, 2, 4, \ldots \\ \text{și} \quad n_J &= 3(2J + 1)\, n_0 e^{-\frac{E_J}{kT}} \text{ pentru } J = 1, 3, 5, \ldots \end{aligned}\right\} \qquad (19.122)$$

În cazul în care nucleele identice care formează molecula biatomică au un spin oarecare I, raportul ponderilor stărilor antisimetrice și simetrice se constată a fi egal (fără luarea în considerare a factorului $2J + 1$) cu $\frac{I_i}{I_i + 1}$. Pentru $I_i = \frac{1}{2}$ obținem raportul 1/3, obținut mai înainte pentru stări antisimetrice și simetrice față de spinul rezultant al nucleelor I. Pentru $I = 1$, raportul $\frac{I_i}{I_i + 1} = \frac{1}{2}$; stările totale ale moleculei sînt simetrice și ponderea statistică a stărilor de rotație simetrice ($J = 0, 2, 4, \ldots$) este de două ori mai mare decît ponderea statistică a stărilor antisimetrice ($J = 1, 3, 5\ldots$). Un asemenea caz are loc pentru deuteriu, D_2 și azot, N_2^{14}; în particular pentru moleculele de azot se observă intensități alternate în spectrul Raman de rotație pură: liniile 0—2, 2—4, 4—6. . . sînt de două ori mai intense decît liniile 1—3, 3—5, 5—7. . .

Un caz aparte este cazul $I_i = 0$; atunci $\frac{I_i}{I_i + 1} = 0$ și sînt posibile numai stări nucleare simetrice. Dat fiind că pentru $I_i = 0$ stările totale ale moleculei sînt simetrice față de permutarea nucleelor identice, se realizează numai stările de rotație simetrice cu $J = 0, 2, 4\ldots$*.

Pentru moleculele poliatomice care se bucură de simetrie și conțin nuclee echivalente, se pot de asemenea determina ponderile statistice ale diverselor stări de rotație (vezi monografia lui Godnev [110], p. 212).

Proprietățile de simetrie ale funcțiilor de undă de rotație și ponderile statistice ale nivelelor de rotație corespunzătoare pot fi găsite analizîndu-se proprietățile funcției de undă

* Pentru molecula de oxigen O_2^{16}, starea electronică fundamentală este antisimetrică față de permutarea nucleelor identice, și de aceea, dimpotrivă, sînt posibile numai stările de rotație antisimetrice (vezi p. 927).

totale a moleculei în raport cu permutarea nucleelor echivalente. Vom scrie funcţia de undă totală sub forma

$$\psi_{tot} = \psi(x, \rho, \vartheta, \sigma) = \psi_{el}(x)\, \psi_{vibr}(\rho)\, \psi_{rot}(\vartheta)\, \psi_{nucl}(\sigma), \qquad (19.123)$$

care diferă de (17.66) prin prezenţa factorului $\psi_{nucl}(\sigma)$, care depinde de coordonatele de spin σ ale nucleelor. Funcţia $\psi(x, \rho, \vartheta, \sigma)$ este simetrică faţă de permutarea oricăror două nuclee identice în cazul unor nuclee cu I întreg ($I = 0, 1, 2, 3, \ldots$) şi antisimetrică în cazul unor nuclee cu I semiîntreg ($I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$). În cazul unor funcţii $\psi_{el}(x)$ şi $\psi_{vibr}(\rho)$ simetrice, aceasta determină simetria sau antisimetria produsului $\psi_{rot}(\vartheta)\, \psi_{nucl}(\sigma)$. Dacă ψ_{tot} este simetrică, atunci $\psi_{rot}(\vartheta)$ şi $\psi_{nucl}(\sigma)$ se bucură de aceeaşi simetrie (ambele sînt simetrice sau

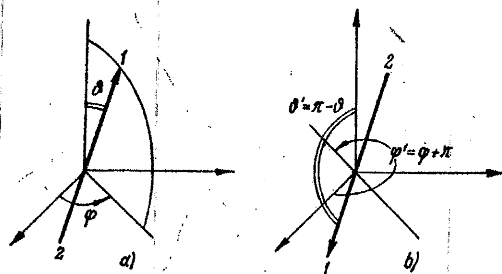


Fig. 19.13. — Oglindirea în originea coordonatelor: *a* — poziţiile iniţiale ale nucleelor; *b* — acţiunea oglindirii în origine.

ambele antisimetrice), iar dacă ψ_{tot} este antisimetrică, cele două funcţii prezintă simetrii opuse.

Aşa cum am menţionat la sfîrşitul § 19.1 (vezi p. 641), pentru orice moleculă liniară oglindirea în originea coordonatelor, operaţie de care este legată clasificarea stărilor moleculei în pozitive şi negative, înseamnă inversarea orientării axei moleculei. Cu acest prilej, unghiurile θ şi φ, care determină orientarea axei moleculei (vezi fig. 19.13), se transformă în unghiurile $\theta' = \pi - \theta$ şi $\varphi' = \varphi + \pi$; obţinem astfel $\cos\theta' = -\cos\theta$, $\sin\theta' = \sin\theta$, $e^{i\varphi'} = -e^{i\varphi}$ şi, în consecinţă, funcţiile de undă de rotaţie $\psi_{rot}(\vartheta)$, care coincid şi cu funcţiile de undă unghiulare $Y_{l m_l}(\theta, \varphi)$ (vezi (6.44) şi tabela 6.3, p. 211), îşi păstrează semnul pentru $J = l$ par şi şi-l inversează pentru $J = l$ impar, cu alte cuvinte sînt pozitive, respectiv negative. În cazul tratat al moleculei biatomice cu nuclee identice, permutarea nucleelor identice conduce la inversarea axei moleculei şi funcţiile de undă pozitive sînt simetrice faţă de permutarea nucleelor, iar cele negative antisimetrice. În felul acesta, pentru J par, funcţiile de undă $\psi_{rot}(\theta, \varphi)$ sînt simetrice, iar pentru J impar antisimetrice, aşa cum se indică în tabela 19.5. Funcţiile de undă nucleare, în cazul unui spin al nucleului I', pot fi scrise sub forma

$$\psi_{nucl}(\sigma) = \chi_{I'm_1'}(\sigma_1)\, \chi_{I'm_2'}(\sigma_2), \qquad (19.124)$$

unde m_1' şi m_2' sînt valorile proiecţiei spinului, care variază între I' şi $-I'$. Avem $(2I' + 1)^2$ funcţii; dintre acestea $2I' + 1$ funcţii $\chi_{m'm'} = \chi_{I'm'}(\sigma_1)\, \chi_{I'm'}(\sigma_2)$ ($m' = I', I' - 1, \ldots, -I'$) sînt simetrice, iar din restul funcţiilor se pot construi $(2I' + 1)\, I'$ funcţii simetrice

$$\chi^{+}_{m_1' m_2'} \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{I'm_1'}(\sigma_1)\, \chi_{I'm_2'}(\sigma_2) + \chi_{I'm_1'}(\sigma_2)\, \chi_{I'm_2'}(\sigma_1)) \qquad (m_1' \neq m_2')$$

şi $(2I' + 1)\, I'$ funcţii antisimetrice

$$\chi^{-}_{m_1' m_2'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{I'm_1'}(\sigma_1)\, \chi_{I'm_2'}(\sigma_2) - \chi_{I'm_1'}(\sigma_2)\, \chi_{I'm_2'}(\sigma_1)), \qquad (m_1' \neq m_2').$$

În total avem $(2I' + 1)\, I'$ funcţii antisimetrice şi $(2I' + 1) + (2I' + 1)\, I' = (2I' + 1)(I' + 1)$ funcţii simetrice, ceea ce dă un raport al ponderilor statistice $\frac{(2I' + 1)\, I'}{(2I' + 1)(I' + 1)} = \frac{I'}{I' + 1}$.

În cazul particular $I' = 0$ avem numai o singură funcţie simetrică χ_{00}, iar în cazul particular $I' = 1/2$ — o singură funcţie antisimetrică $\chi^{-}_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$ ($I = I'_1 - I'_2 = 0$, $m_I = 0$) şi trei funcţii simetrice $\chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$, $\chi^{+}_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$, $\chi_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$ ($I = I'_1 + I'_2 = 1$, $m_I = 1, 0, -1$), vezi cazul atomului de heliu, p. 336. În cazul general, valorilor $I = 2I', 2I' - 2, \ldots$ ale spinului total le corespund funcţiile simetrice, iar valorilor $I = 2I' - 1, 2I' - 3, \ldots$ funcţii antisimetrice, lucru de care ne putem uşor convinge dacă alegem din cele $(2I' + 1)^2$ funcţii (simetrice şi antisimetrice) ansambluri de $2I + 1$ funcţii cu I dat şi cu valori ale lui $m_I = m'_1 + m'_2$ variind de la I pînă la $-I$, începînd cu ansamblul $I = 2I'$; de exemplu, pentru $I' = 1$ avem 9 funcţii $\chi_{1,1}$, $\chi_{0,0}$, $\chi_{-1,-1}$, $\chi^{+}_{1,0}$, $\chi^{-}_{1,0}$, $\chi^{+}_{1,-1}$, $\chi^{-}_{1,-1}$, $\chi^{+}_{0,-1}$, $\chi^{-}_{0,-1}$, ceea ce dă un ansamblu de cinci funcţii simetrice $\chi_{1,1}$, $\chi^{+}_{1,0}$, $\chi_{0,0}$, $\chi^{+}_{0,-1}$, $\chi_{-1,-1}$ ($I = 2$, $m_I = 2, 1, 0, -1, -2$), un ansamblu de trei funcţii antisimetrice $\chi^{-}_{1,0}$, $\chi^{-}_{1,1}$, $\chi^{-}_{0,-1}$ ($I = 1$, $m_I = 1, 0, -1$) şi, în sfîrşit, funcţia simetrică $\chi^{+}_{1,-1}$ ($I = 0$, $m_I = 0$).

20

Vibrațiile moleculelor biatomice

§ 20.1. VIBRAȚIILE MOLECULELOR BIATOMICE PRIVITE CA UN CAZ PARTICULAR AL VIBRAȚIILOR MOLECULELOR OARECARE

În afară de importanța pe care o prezintă pentru spectroscopia moleculelor biatomice, analiza vibrațiilor moleculei biatomice este foarte importantă și pentru teorie, ca fiind cel mai simplu caz particular de vibrație al moleculelor oarecare. Vibrațiile moleculelor poliatomice pot fi tratate aproximativ ca un ansamblu de vibrații *normale*, individuale, cu frecvențe diferite, fiecare constînd dintr-o variație periodică a poziției nucleelor față de configurația lor de echilibru și, din punctul de vedere al caracteristicilor, într-o măsură mai mare sau mai mică fiind analogă vibrației moleculei biatomice, ultima reducîndu-se la o variație periodică a distanței dintre nucleele constituente. Din punctul de vedere al simetriei, toate vibrațiile unei molecule poliatomice pot fi împărțite în două clase fundamentale: *vibrații total simetrice* și *vibrații parțial simetrice*.

Vibrații total simetrice sînt vibrațiile care nu perturbă simetria moleculei, adică configurațiile momentane, deplasate, ale nucleelor prezintă aceeași simetrie ca și simetria de echilibru.

Vibrații parțial simetrice sînt acele vibrații pentru care simetria configurațiilor momentane, deplasate este inferioară simetriei configurației de echilibru, cu alte cuvinte acestea sînt vibrații cu ocazia cărora se perturbă simetria configurației de echilibru. Moleculele poliatomice simetrice efectuează totdeauna asemenea vibrații.

Nu este greu să dăm cîteva exemple concrete. Pentru molecula de apă, H_2O, total simetrice sînt *vibrațiile simetrice* cu ocazia cărora se modifică în același mod lungimile legăturilor O—H sau vibrația de modificare a unghiului H—O—H (fig. 20.1 *a*). Parțial simetrice sînt *vibrațiile antisimetrice*, cu ocazia cărora lungimile legăturilor O—H variază în moduri diferite: în timp ce una dintre legături se alungește, cealaltă se scurtează (fig. 20.1 *b*). În primul caz, configurația deplasată este un triunghi echilateral, care-și păstrează simetria C_{2v}, în cel de-al doilea caz configurația are o altă formă și se bucură numai de simetria C_s. Pentru molecula de bioxid de carbon, CO_2, total simetrice sînt vibrațiile *simetrice* ale atomilor

de oxigen faţă de atomul de carbon (fig. 20.1 *c*), iar parţial simetrice vibraţiile *de deformare* perpendiculare faţă de axa moleculei (fig. 20.1 *d*). În primul caz, în timpul vibraţiilor, molecula rămîne liniară, păstrîndu-şi simetria $D_{\infty h}$, iar în cel de-al doilea caz se curbează, prezentînd numai simetria C_{2v}.

Vibraţiile moleculei biatomice nu-i perturbă simetria atît în cazul unei molecule formate din atomi identici şi care vibrează simetric faţă de centru, de exemplu în cazul moleculei de oxigen, O_2 (fig. 20.1 *e*), cît şi

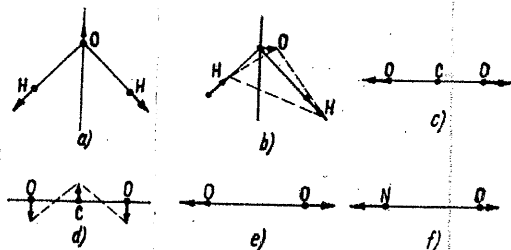


Fig. 20.1. — Oscilaţii total simetrice şi parţial simetrice: *a* — oscilaţii simetrice ale H_2O; *b* — oscilaţii antisimetrice ale H_2O; *c* — oscilaţii simetrice ale CO_2; *d* — oscilaţiile de deformaţie ale CO_2; *e* — oscilaţiile O_2; *f* — oscilaţiile NO.

în cazul unei molecule formate din doi atomi diferiţi şi care vibrează într-un mod nesimetric, de exemplu în cazul moleculei de oxid de azot, NO (fig. 20.1 *f*). În primul caz se păstrează simetria $D_{\infty h}$, iar în cel de-al doilea caz simetria $C_{\infty v}$. Vibraţiile moleculei biatomice sînt, aşadar, vibraţii total simetrice. Cele mai asemănătoare cu vibraţiile moleculelor biatomice sînt vibraţiile total simetrice ale moleculelor poliatomice.

Trebuie menţionat că în cazul moleculelor biatomice formate din atomii a doi izotopi aparţinînd aceluiaşi element (de exemplu $O^{16}O^{18}$ sau $N^{14}N^{15}$), vibraţiile se produc asimetric faţă de centru. În acest caz, riguros vorbind, nu există centru de simetrie şi molecula în ansamblu prezintă o simetrie $C_{\infty v}$. Totuşi, învelişul electronic al moleculei prezintă, cu foarte bună aproximaţie, o simetrie $D_{\infty h}$ (cu centru de simetrie). În timpul vibraţiilor, simetria învelişului electronic se perturbă, şi de aceea asemenea vibraţii sînt în oarecare măsură analoge vibraţiilor parţial simetrice ale moleculelor poliatomice.

În cazul unor amplitudini mici, atît vibraţiile moleculelor biatomice, cît şi cele ale moleculelor poliatomice pot fi considerate, cu o bună aproximaţie, ca fiind armonice. O asemenea aproximaţie are o gamă largă de aplicabilitate şi joacă un important rol în studiul vibraţiilor moleculelor. De aceea analiza vibraţiilor se începe totdeauna cu cazul vibraţiilor armonice şi numai după aceea se ia în considerare abaterea de la armonicitate: anarmonicitatea.

§ 20.2. VIBRAŢIILE ARMONICE ALE MOLECULEI BIATOMICE

Aşa cum s-a arătat în capitolul 17, energia electronică a unei molecule biatomice, tratată ca o funcţie de distanţa ρ dintre nuclee şi care joacă rolul de energie potenţială pentru mişcarea nucleelor în cazul unor distanţe ρ apropiate de distanţa de echilibru ρ_e, este de forma (17.32), $U(q) = \frac{1}{2} kq^2$, unde $q = \rho - \rho_e$ este o coordonată de vibraţie, iar k *o constantă de forţă*, care caracterizează forţele cvasielastice care iau naştere în moleculă cu ocazia abaterii nucleelor de la poziţiile lor de echilibru *.

Curba de energie potenţială $U(q)$ este o parabolă (fig. 20.2 *a*), a cărei pantă a ramurilor e cu atît mai mare cu cît constanta de forţă k este mai mare.

Energia cinetică a vibraţiilor moleculei este de forma (17.33)

$$T = \frac{1}{2} M \left(\frac{dq}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2} M\dot{q}^2 = T(\dot{q}),$$

unde $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ este masa redusă a moleculei. În felul acesta ajungem la problema de mecanică clasică a *oscilatorului armonic*. Soluţia ei, de altfel bine cunoscută, reprezintă o oscilaţie armonică

$$q = q_0 \sin(\omega t + \varphi), \tag{20.1}$$

cu amplitudinea q_0, faza iniţială φ şi pulsaţia

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{k}{M}}, \tag{20.2}$$

unde ν este frecvenţa obişnuită, iar $T = \frac{1}{\nu}$ perioada.

În conformitate cu (17.32) şi (20.1), energia potenţială este

$$U = \frac{1}{2} kq^2 = \frac{1}{2} kq_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi), \tag{20.3}$$

iar pentru energia cinetică, introducînd în (17.33) valoarea vitezei $\dot{q} = \frac{dq}{dt} = q_0\omega \cos(\omega t + \varphi)$ şi ţinînd seama de (20.2), obţinem expresia

$$T = \frac{1}{2} M\dot{q}^2 = \frac{1}{2} Mq_0^2 \omega^2 \cos^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2} kq_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi) \cdot \tag{20.4}$$

* În viitor, aşa cum se obişnuieşte, vom vorbi frecvent nu despre mişcarea nucleelor, ci despre mişcarea atomilor, înţelegînd prin aceasta că este vorba de nucleele acestor atomi (vezi nota de la p. 598).

Energia totală E, egală cu suma dintre energia cinetică şi cea potenţială, rămîne constantă în timpul vibraţiilor :

$$E = T + U = \frac{1}{2} k q_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} k q_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2} k q_0^2 \cdot \qquad (20.5)$$

Pentru $q = q_0$ şi $q = -q_0$, energia totală E este egală cu energia potenţială, iar viteza $\dot{q} = q_0 \omega \cos(\omega t + \varphi)$ şi energia cinetică se anulează.

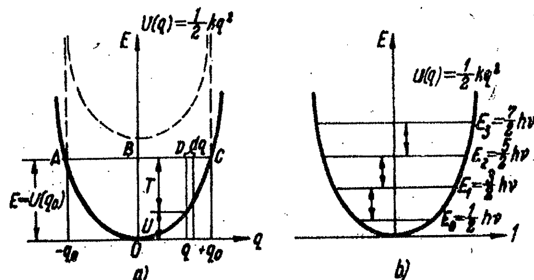


Fig. 20.2. — Oscilaţiile armonice ale unei molecule biatomice : *a* — curba energiei potenţiale ; *b* — nivelele de energie.

$[\sin(\omega t + \varphi) = \pm 1, \cos(\omega t + \varphi) = 0]$; obţinem *punctele de întoarcere ale mişcării clasice* (vezi fig. 20.2 *a*, punctele *A* şi *C*), care limitează domeniul în care are loc mişcarea. Pentru $q = 0$, adică la trecerea prin poziţia de echilibru, valoarea absolută a vitezei este maximă $[\sin(\omega t + \varphi) = 0, \cos(\omega t + \varphi) = \pm 1, \dot{q} = \pm q_0 \omega]$, energia totală este egală cu energia cinetică, iar energia potenţială se anulează (fig. 20.2 *a*, punctul *B*). În figura 20.2 *a* punctul reprezentativ *D* oscilează de-a lungul segmentului *AC* cu frecvenţa $\nu = \frac{1}{T}$, iar ordonata punctului *D*, în fiecare moment, reprezintă o sumă de segmente, egale în mărime cu energia potenţială şi cea cinetică la acel moment de timp.

Pentru a efectua o comparaţie cu rezultatele care se obţin în conformitate cu mecanica cuantică (vezi mai jos, p. 693) este important să se cunoască probabilitatea diverselor valori ale coordonatei q, adică a diverselor poziţii ocupate de punctul reprezentativ. Timpul τ de parcurgere a unităţii de lungime este egal cu o mărime inversă vitezei :

$$\tau = \frac{1}{|v|} = \frac{1}{|q_0 \omega \cos(\omega t + \varphi)|} = \frac{1}{q_0 \omega} \frac{1}{|\sqrt{1 - \sin^2(\omega t + \varphi)}|} = \frac{1}{q_0 \omega \sqrt{1 - \left(\frac{q}{q_0}\right)^2}} \cdot \qquad (20.6)$$

Intervalul de timp în care punctul reprezentativ se găseşte între q şi $q + dq$ este *

$$\frac{2\tau\, dq}{T} = \frac{2dq}{q_0 \omega T} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{q}{q_0}\right)^2}} = \frac{dq}{\pi q_0} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{q}{q_0}\right)^2}} \cdot \qquad (20.7)$$

* Punctul D străbate porţiunea dintre A şi C în timpul $\frac{T}{2}$.

Această expresie dă probabilitatea $w(q)\, dq$ a diverselor valori ale coordonatei q. Probabilitatea $w(q)$ are un minim egal cu $1/\pi q_0$ pentru $q = 0$ şi tinde spre infinit pe măsură ce ne apropiem de punctele de întoarcere $q = q_0$ şi $q = -q_0$ ale mişcării clasice. Curba corespunzătoare $w(q) = \frac{2\tau}{T}$ este reprezentată punctat pe graficul 20.2 *a*.

Din punct de vedere clasic, caracteristica de bază a vibraţiei armonice este frecvenţa ei, care nu depinde de amplitudine. Conform cu (20.2),

$$\omega^2 = D, \qquad (20.8)$$

unde

$$D = \frac{1}{M} k \qquad (20.9)$$

este o constantă egală cu produsul a două constante care caracterizează molecula : inversul masei $1/M$ şi constanta de forţă k. O asemenea substituţie, trivială în cazul unui singur grad de libertate, admite o generalizare destul de raţională pentru cazul vibraţiilor moleculelor poliatomice cu cel puţin trei grade de libertate de vibraţie.

Pentru a se face generalizarea în cazul moleculelor poliatomice, este util să obţinem concluzia (20.8) pornind de la ecuaţiile de mişcare scrise în forma lui Lagrange. După cum se ştie, aceste ecuaţii sînt de forma

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \qquad (20.10)$$

unde $q_1, q_2, \ldots, q_r$ sînt coordonatele generalizate ale sistemului cu r grade de libertate, iar

$$L = T - U \qquad (20.11)$$

este funcţia lui Lagrange.

Dacă energia cinetică depinde numai de vitezele generalizate $\dot{q}_i$, iar energia potenţială numai de coordonatele generalizate q_i, atunci

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i};\ \frac{\partial L}{\partial q_i} = -\frac{\partial U}{\partial q_i} = F_i, \qquad (20.12)$$

unde F_i sînt forţe generalizate, iar sistemul de ecuaţii (20.10) capătă forma

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = -\frac{\partial U}{\partial q_i} = F_i\ (i = 1, 2, \ldots, r). \qquad (20.13)$$

În cazul considerat al unui singur grad de libertate $T = \frac{1}{2} M \dot{q}^2$, $U = \frac{1}{2} k q^2$, obţinem $\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial}{\partial \dot{q}}\left(\frac{1}{2} M \dot{q}^2\right)\right] = -\frac{\partial}{\partial q}\left[\frac{1}{2} k q^2\right]$, adică ecuaţia obişnuită pentru vibraţia armonică, $M\ddot{q} = -kq$, care, conform cu (20.9), se poate scrie sub forma

$$\ddot{q} = -\frac{1}{M} k q = -Dq \cdot \qquad (20.14)$$

Scriind soluția periodică a ecuației (20.14) sub formă trigonometrică (20.1) sau sub formă exponențială

$$q = q_0 e^{i(\omega t+\varphi)} \tag{20.15}$$

și introducînd-o în (20.14), obținem

$$-\omega^2 q_0 = -Dq_0, \tag{20.16}$$

adică o ecuație liniară omogenă,

$$(D-\omega^2)\, q_0 = 0, \tag{20.17}$$

în raport cu q_0, care are o soluție diferită de zero pentru $D = \omega^2$, ceea ce conduce la (20.8).

Rezolvînd problema oscilatorului armonic cu ajutorul mecanicii cuantice, se obține binecunoscuta expresie a energiei

$$E = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right), \tag{20.18}$$

unde ν este frecvența clasică a vibrațiilor, dată de formula (vezi (20.2))

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M}}, \tag{20.19}$$

iar v numărul cuantic de vibrație care parcurge valorile întregi

$$v = 0, 1, 2, \ldots \tag{20.20}$$

Formula (20.18) dă nivele de energie nedegenerate echidistante (fig. 20.2 *b*); diferența de energie dintre două nivele consecutive este

$$E_{v+1} - E_v = h\nu, \tag{20.21}$$

iar frecvența tranziției dintre aceste nivele,

$$\nu = \frac{E_{v+1} - E_v}{h}, \tag{20.22}$$

este riguros egală cu frecvența clasică a vibrațiilor.

După cum se știe, oscilatorul armonic a fost sistemul pentru care Planck a introdus pentru prima oară cuantificarea. Formula inițială a lui Planck era de forma

$$E = h\nu n, \quad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{20.23}$$

și diferea de formula din mecanica cuantică (20.18) prin lipsa termenului constant $\frac{1}{2}h\nu$. Formula (20.18), care conținea termenul $\frac{1}{2}h\nu$, a fost propusă pentru prima oară de către Planck în 1911 (vezi [10], p. 76), însă numai mecanica cuantică a dat posibilitatea să se facă o alegere între formulele (20.18) și (20.23).

În felul acesta există o corespondență foarte importantă între rezultatele mecanicii clasice și teoria cuantică: *pentru un oscilator armonic, frecvența tranziției cuantice dintre două nivele de vibrație vecine coincide cu frecvența clasică a vibrațiilor.*

Spre deosebire de teoria clasică, energia minimă a vibrației armonice nu este nulă, ci

$$E_0 = \frac{h\nu}{2}, \tag{20.24}$$

adică, în starea de vibrație fundamentală $v = 0$, molecula are o anumită *energie de ordin zero*. Dat fiind că frecvențele vibrațiilor moleculelor pot fi cuprinse între cîteva sute și cîteva mii de cm^{-1}, de același ordin de mărime este și energia de ordin zero. În particular, pentru molecula de hidrogen, H_2, în starea electronică fundamentală cu o frecvență a vibrațiilor de 4 400 cm^{-1} (mai precis 4 405,3 cm^{-1}), energia de zero este de 2 200 cm^{-1}, adică aproximativ $\frac{1}{4}$ eV. Pentru o frecvență a vibrațiilor de 1 000 cm^{-1}, energia de ordin zero este de 500 cm^{-1}, adică aproximativ 0,06 eV. Existența energiei de ordin zero a vibrațiilor trebuie luată în considerare la tratarea unei serii de probleme, în particular la calculele termodinamice, efectuate pe baza unor date moleculare [110].

În conformitate cu (20.5), energiei (20.18) îi corespunde o amplitudine a vibrațiilor clasice definită prin relația

$$E_v = \frac{1}{2}kq_{0v}^2 = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right), \tag{20.25}$$

de unde, ținînd seama de $k = M\omega^2 = 4\pi^2 M\nu^2$, găsim

$$q_{0v} = \sqrt{\frac{2E_v}{k}} = \sqrt{\frac{2h\nu\left(v+\frac{1}{2}\right)}{M\omega^2}} = \sqrt{\frac{h\left(v+\frac{1}{2}\right)}{\pi M\omega}} = \sqrt{\frac{h\left(v+\frac{1}{2}\right)}{2\pi^2 M\nu}}. \tag{20.26}$$

Cum $\omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$, avem

$$q_{0v} = \sqrt{\frac{h\left(v+\frac{1}{2}\right)}{\pi\sqrt{kM}}} = \sqrt{\frac{h}{\pi}}\,\frac{1}{\sqrt[4]{kM}}\sqrt{v+\frac{1}{2}}, \tag{20.27}$$

adică pentru o valoare dată a lui v amplitudinea vibrațiilor este invers proporțională cu rădăcina de ordinul 4 din masa redusă M și din constanta de forță k.

Numeric, pentru amplitudinea q_{0v} exprimată în ångstromi, găsim

$$q_{0v} = 8{,}2\sqrt{\frac{v+\frac{1}{2}}{M\nu}}\ \text{Å}, \tag{20.28}$$

unde masa redusă este exprimată în unități de masă atomică (adică $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g), iar frecvența ν în cm^{-1}. Pentru molecula de hidrogen, aflată în stare fundamentnlă, obținem $M = \left(\frac{M_H}{2} = \frac{1}{2}, \nu = 4\,400 \text{ cm}^{-1}\right) q_0 = 0{,}12$ Å, ceea ce reprezintă aproximativ 0,16 din distanța de echilibru $\rho_e = 0{,}74$ Å.

Dat fiind faptul că în formula (20.26) intervine raportul dintre energia de vibrație E_v și constanta de forță k, care nu diferă prea mult de la o moleculă la alta (de regulă cel mult de 2—3 ori), pentru o energie dată a vibrațiilor amplitudinea lor are un ordin de mărime perfect determinat. Luînd $k = 5 \cdot 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$, pentru $E_v = 1$ eV obținem

$$\sqrt{\frac{2E_v}{k}} = \sqrt{\frac{2.1{,}6 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10}} = \sqrt{6{,}4 \cdot 10^{-18}} = 0{,}25 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0{,}25 \text{ Å}.$$

Mărimea q_{0v} dă valoarea maximă posibilă după teoria clasică pentru coordonata de vibrație în cazul unei energii date. Valoarea medie a coordonatei poate fi caracterizată prin abaterea pătratică medie față de poziția de echilibru

$$Q_v = \sqrt{\overline{q_v^2}} = \sqrt{q_{0v}^2 \overline{\sin^2(\omega t + \varphi)}} \tag{20.29}$$

care, cu luarea în considerare a lui (20.26), este $\left(\overline{\sin^2(\omega t + \varphi)} = \frac{1}{2}\right)$

$$Q_v = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\overline{q_{0v}^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} q_{0v} = \sqrt{\frac{h\left(v + \frac{1}{2}\right)}{4\pi^2 M \nu}} = Q_0 \sqrt{2v + 1}, \tag{20.30}$$

unde

$$Q_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} q_{00} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 M \nu}} = \sqrt{\frac{h}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt[4]{kM}} \tag{20.31}$$

reprezintă valoarea lui Q_v pentru $v = 0$. De obicei această mărime, care dă valoarea pătratică medie a coordonatei de vibrație în starea de vibrație de zero, se numește *amplitudinea de zero a vibrațiilor*. Ea reprezintă o unitate comodă pentru lungime atunci cînd se analizează vibrațiile unei anumite molecule.

Pentru tranzițiile de vibrație dintre nivelele de energie ale unui oscilator armonic acționează regula de selecție

$$\Delta v = \pm 1, \tag{20.32}$$

adică sînt posibile numai tranziții între nivele vecine, tranziții ale căror frecvențe se determină cu ajutorul formulei (20.19) și sînt egale cu frecvența clasică a vibrațiilor armonice. Se observă o coincidență între frecvențele tranzițiilor 0—1, 1—2, 2—3 ș.a.m.d. (fig. 20.2 *b*). Prin urmare,

vibrației clasice a oscilatorului armonic cu frecvența ν îi corespunde ansamblul tranzițiilor cuantice de aceeași frecvență ν între nivelele echidistante vecine ale unei succesiuni infinite (20.18) *.

Regula de selecție (20.32) este valabilă atît pentru tranzițiile de dipol în emisie și absorbție, posibile pentru molecule biatomice cu moment de dipol (vezi p. 629), cît și pentru tranzițiile din spectrele Raman, posibile pentru toate moleculele biatomice. Prin această regulă de selecție sînt interzise tranzițiile cu variația numărului cuantic de vibrație cu mai mult decît unitatea, $|\Delta v| = 2, 3, 4, \ldots$, adică tranzițiile pentru care frecvențele ar fi fost egale, respectiv, cu 2ν, 3ν, 4ν, ..., deci *armonice* ale frecvenței fundamentale. În felul acesta, în cazul unei molecule care reprezintă riguros un oscilator armonic, în spectrele de vibrație poate apărea o singură frecvență, și anume frecvența fundamentală a vibrațiilor armonice, determinată de formula (20.19).

Trebuie avut în vedere că în acest caz este importantă nu numai legea armonică (20.1) de variație în timp a coordonatei de vibrație, armonicitatea mecanică, ci și legea armonică de vibrație în timp a momentului de dipol (pentru tranziții în absorbție și emisie) sau a polarizabilității (pentru tranziții în cazul efectului Raman), armonicitatea electrooptică.

Să analizăm în amănunt emisia și absorbția moleculelor al căror moment de dipol variază după o lege armonică. O asemenea lege se obține pentru o moleculă cu un moment de dipol permanent

$$P_0 = e^* \rho_e, \tag{20.33}$$

unde e^* este sarcina efectivă a atomilor, iar ρ_e distanța dintre ei**, dacă se admite că în timpul vibrațiilor sarcina efectivă nu se modifică. Atunci

$$P = e^* \rho = e^* [\rho_e + (\rho - \rho_e)] = e^* \rho_e + e^* q = P_0 + P_q, \tag{20.34}$$

unde

$$P_q = e^* q = e^* q_0 \sin(\omega t + \varphi) \tag{20.35}$$

este momentul de dipol variabil al moleculei, moment care condiționează emisia ultimei.

Din punct de vedere clasic, obținem o emisie analizînd amortizarea oscilatorului cu sarcina e^*, masa M și amplitudinea a, care descrește după legea

$$a = a_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2} t}, \tag{20.36}$$

* Compararea care se face frecvent între vibrațiile clasice și o singură tranziție cuantică 0—1 dintre două nivele are un caracter limitat, vezi mai jos, p. 697.

** Sarcina efectivă corespunde unei anumite distribuții a densității electronice în jurul nucleelor. În cazul unei distribuții simetrice a densității electronice în jurul a două nuclee identice aparținînd unei molecule cu o simetrie $D_{\infty h}$, avem $e^* = 0$ și $P_0 = 0$. În cazul moleculelor cu o simetrie $C_{\infty v}$, formate din doi atomi diferiți, în cazul general sarcina efectivă nu este nulă, $e^* \neq 0$, și în cazul-limită al unei molecule pur ionice, de tip A^+B^- (vezi p. 858), coincide cu sarcina electronului, $e^* = e$.

unde $a_0 = q_0$ (vezi (4.89)). Coeficientul de amortizare γ_0 se determină cu ajutorul formulei (4.91) și lui îi corespunde probabilitatea (4.103) a emisiei spontane A_0:

$$A_0 = \gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^{*2} \nu^2}{3Mc^3}. \tag{20.37}$$

În conformitate cu (4.8) (pentru $g_i = g_k$), probabilității de emisie spontană (20.37) îi corespunde probabilitatea de absorbție

$$B_0 = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_0 = \frac{\pi e^{*2}}{3h\nu M}, \tag{20.38}$$

de unde puterea de absorbție (vezi (5.2)) este

$$U_0^{(abs)} = h\nu\rho(\nu) n B_0 = \frac{\pi e^*}{3M} n\rho(\nu), \tag{20.39}$$

unde $\rho(\nu)$ este densitatea de radiație de frecvență ν, iar n numărul particulelor absorbante din unitatea de volum.

Menționăm o împrejurare importantă, și anume că formula (20.39) pentru puterea de absorbție poate fi dedusă pe cale pur clasică, analizîndu-se absorbția radiației de către n dipoli din unitatea de volum, dipoli care efectuează vibrații armonice forțate sub acțiunea cîmpului electric al undei electromagnetice corespunzătoare, cîmp a cărui intensitate se consideră independentă de frecvență în limitele lărgimii liniei de absorbție (vezi, de exemplu, [106], p. 14).

Menționăm de asemenea că formula (20.39) se referă la absorbția radiației cu o densitate de volum $\rho(\nu)$, uniformă după toate direcțiile. În cazul unei radiații orientate, avînd aceeași densitate și un vector al intensității cîmpului electric care coincide cu direcția vibrațiilor dipolilor, puterea de absorbție crește de trei ori, adică

$$U_0^{(abs)} = \frac{\pi e^{*2}}{M} n\rho(\nu). \tag{20.40}$$

La trecerea de la (20.40) la (20.39), coeficientul 1/3 apare ca urmare a medierii lui $\cos^2 \vartheta$, unde ϑ este unghiul dintre direcția intensității cîmpului și direcția vibrațiilor dipolului. În cazul unei radiații uniforme în toate direcțiile, acest unghi poate lua orice valoare cuprinsă între 0 și π.

Este necesar să subliniem că din punct de vedere clasic n este un număr total al oscilatorilor armonici din unitatea de volum, iar din punct de vedere cuantic reprezintă numărul oscilatorilor care se găsesc într-o anumită stare cuantică inițială. Amănunte în legătură cu corespondența dintre teoria clasică și cea cuantică pentru cazul oscilatorului armonic, se pot găsi mai jos, p. 696.

Să analizăm acum efectul Raman. În cazul unei molecule biatomice care are o axă de simetrie preferențială, tensorul polarizabilității se caracterizează prin două polarizabilități: $\alpha_1 = \alpha_z$, de-a lungul axei moleculei, și $\alpha_2 = \alpha_x = \alpha_y$, de-a lungul unei axe perpendiculare. Să reprezentăm acum pe α_1 și α_2 presupunînd că ei variază după o lege armonică cu frec-

vența vibrațiilor $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ (vezi (17.137)*) avînd o formă analogă cu (20.34) și (20.35):

$$\alpha_1 = \alpha_{10} + \alpha_1' q = \alpha_{10} + \alpha_{1q}; \quad \alpha_2 = \alpha_{20} + \alpha_2' q = \alpha_{20} + \alpha_{2q}, \tag{20.41}$$

unde

$$\alpha_{1q} = \alpha_1' q = \alpha_1' q_0 \sin(\omega t + \varphi); \quad \alpha_{2q} = \alpha_2' q = \alpha_2' q_0 \sin(\omega t + \varphi). \tag{20.42}$$

α_{1q} și α_{2q} reprezintă componentele variabile ale tensorului polarizabilității moleculelor care condiționează efectul Raman cu frecvențele $\nu_0 - \nu$ și $\nu_0 + \nu$ (ν_0 este frecvența luminii incidente). În general, mărimile $\alpha_1' = \frac{d\alpha_1}{dq}$ și $\alpha_2' = \frac{d\alpha_2}{dq}$ sînt diferite de zero, ceea ce din punct de vedere clasic, condiționează intensitatea diferită de zero a radiației emise prin efect Raman. Din considerente intuitive ne putem aștepta ca, dat fiind că vibrațiile nucleelor se efectuează de-a lungul axei z, ele influențează mai mult asupra polarizabilității în lungul axei z decît asupra polarizabilității în lungul axelor perpendiculare, cu alte cuvinte ne putem aștepta ca polarizabilitatea longitudinală (α_1') să fie mai mare decît polarizabilitatea transversală (α_2'); $\alpha_1' > \alpha_2'$.

Moleculele reale sînt oscilatori anarmonici (adică nearmonici). În cazul în care există o anarmonicitate, nivelele de vibrație nu mai sînt echidistante și frecvențele tranzițiilor 0—1, 1—2, 2—3, ... nu mai coincid; se perturbă de asemenea și regula de selecție (20.32) și devin posibile, pe lîngă tranzițiile cu $\Delta v = \pm 1$, și tranziții cu $|\Delta v| > 1$ ($|\Delta v| = 2, 3, 4, \ldots$), ale căror frecvențe sînt aproximativ egale cu $\Delta v \cdot \nu$ (2ν, 3ν, 4ν, ...), adică în afară de frecvența fundamentală mai apar și armonice. Luării în considerare a armonicității vibrațiilor este consacrat § 20.4. În § 20.3 vom analiza caracteristicile oscilatorului armonic din punctul de vedere al mecanicii cuantice; expunerea are în vedere un cititor care se preocupă de fundamentarea rezultatelor date mai sus, cum și de o confruntare mai detaliată dintre teoria clasică și cea cuantică a unui oscilator armonic.

§ 20.3. CARACTERISTICA OSCILATORULUI ARMONIC DIN PUNCTUL DE VEDERE AL MECANICII CUANTICE

Pentru obținerea caracteristicii stării oscilatorului armonic din punctul de vedere al mecanicii cuantice este necesar să se găsească, ca de obicei, valorile proprii și funcțiile proprii ale operatorului enegiei $\hat{H}$, corespunzător expresiei clasice $H(p, q)$ a funcției lui Hamilton, care depinde de impulsurile și coordonatele generalizate. Introducînd impulsul generalizat

---

* Pentru a obține (20.41) și (20.42) ca un caz particular al formulelor (17.137), în ultimele trebuie luat: $\alpha_{zz} = \alpha_1$, $(\alpha_{zz})_0 = \alpha_{10}$, $(\alpha_{zz})_\nu = \alpha_1' q_0$; $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_2$, $(\alpha_{xx})_0 = (\alpha_{yy})_0 = \alpha_{20}$, $(\alpha_{xx})_\nu = (\alpha_{yy})_\nu = \alpha_2' q_0$; $\alpha_{xy} = \alpha_{yz} = \alpha_{zz} = 0$.

$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = M\dot{q}$ în conformitate cu (20.4) și (20.3) avem $H(p, q) = T(p) + U(q) = \frac{1}{2M} p^2 + \frac{1}{2} kq^2$. Înlocuind impulsul clasic p prin operatorul impulsului $\hat{p} = \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dq} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}$, obținem operatorul energiei unui oscilator armonic:

$$\hat{H} = \frac{1}{2M} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} kq^2 = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2, \tag{20.43}$$

ale cărui valori și funcții proprii se găsesc din rezolvarea ecuației lui Schrödinger

$$\hat{H}\psi_v(q) = \left\{-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} kq^2\right\} \psi_v(q) = E_v \psi_v(q). \tag{20.44}$$

Această ecuație admite soluții pentru valori E_v ale energiei totale, determinate de formulele (20,18) și (20.19). Funcțiile de undă corespunzătoare $\psi_v(q)$ sînt de forma

$$\psi_v(q) = \frac{1}{N_v} H_v(\beta q)\, e^{-\beta^2 \frac{q^2}{2}} = \frac{1}{N_v} H_v(\xi)\, e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \tag{20.45}$$

unde N_v este un factor de normare, $\xi = \beta q$ o variabilă adimensională, iar β (vezi (20.2) și (20.31)) este

$$\beta = \sqrt[4]{\frac{Mk}{\hbar^2}} = \sqrt[4]{\frac{M^2\omega^2}{\hbar^2}} = \sqrt[2]{\frac{4\pi^2 M\nu}{h}} = \frac{1}{\sqrt{2}\, Q_0} = \frac{1}{q_{00}}, \tag{20.46}$$

adică reprezintă o mărime inversă amplitudinii clasice a vibrațiilor pentru starea $v = 0$ (egală cu jumătatea lărgimii treptei de jos din fig. 20.2 *b*, p. 686).

Funcțiile $H_v(\beta q) = H_v\left(\frac{q}{q_{00}}\right) = H_v(\xi)$ reprezintă niște polinoame hermitice, polinoame de gradul v, pentru $v = 0, 1, 2, 3, 4$, de forma

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi, \quad H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12. \tag{20.47}$$

Prezența în (20.45) a factorului $e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ conduce la o suprapunere rapidă a funcțiilor de undă dincolo de limitele domeniului mișcării clasice (pentru $v = 0$, pentru $|\xi| > 1$). Numărul nodurilor funcțiilor (20.45) este egal cu numărul zerourilor polinoamelor hermitice, număr egal cu v. Aspectul funcțiilor de undă în cazul unor valori v mici este reprezentat grafic în figura 20.3 *a*; în fiecare grafic este construit pe o dreaptă care reprezintă nivelul corespunzător de energie. În figura 20.3 *b* este arătată dependența de ξ a pătratului funcției de undă ψ_v^2, care determină probabilitatea diverselor valori ale coordonatei. Observăm că pentru starea fundamentală există un singur maxim al probabilității pentru $\xi = \beta q = 0$, iar pentru stările excitate se obține o serie de maxime, probabilitatea maximă obținîndu-se în apropierea punctelor de întoarcere, corespunzătoare mișcării clasice. Cu cît v este mai mare, cu atît caracterul general al distribuției, conform mecanicii cuantice, a probabilității ca funcție de coordonata de vibrație, se apropie mai mult de distribuția corespunzătoare ce se obține pe baza teoriei clasice și reprezentate în figura 20.2 *a*. Deosebirea constă în aceea că, în conformitate cu mecanica cuantică, probabilitatea este diferită de zero în afara mișcării clasice (deși descrește repede), rămîne totdeauna finită și, pentru anumite valori ale coordonatei determinate de pozițiile nodurilor polinoamelor hermitice, se anulează.

O proprietate importantă a funcțiilor de undă ale oscilatorului armonic constă în comportarea lor față de modificarea semnului coordonatei de vibrație q. La inversarea semnului lui q,

funcțiile cu v par rămîn neschimbate, iar funcțiile cu v impar își inversează semnele:

$$\left.\begin{array}{l} \text{pentru } v = 0, 2, 4, \ldots\ \psi_v(q) = \psi_v(-q), \\ \text{pentru } v = 1, 3, 5, \ldots\ \psi_v(q) = -\psi_v(-q). \end{array}\right\} \tag{20.48}$$

Aceasta rezultă imediat din faptul că factorul $\exp\left(-\beta^2 \frac{g^2}{2}\right)$ nu se modifică la înlocuirea lui q prin $-q$, iar polinoamele hermitice, în cazul lui v par, conțin numai puteri pare ale coordonatei și nu-și schimbă semnul, iar în cazul unui v impar conțin numai puteri impare ale coordonatei și-și schimbă semnul.

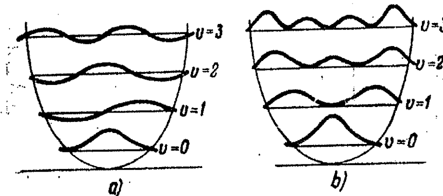


Fig. 20.3. — Funcțiile de undă ale oscilatorului armonic: *a* — aspectul funcțiilor de undă; *b* — distribuția probabiltății diverselor valori ale coordonatei.

Din graficele funcțiilor de undă prezentate în figura 20.3 *a* se vede intuitiv că funcțiile ψ_0 și ψ_2 sînt pare, iar funcțiile ψ_1 și ψ_3 impare. Trebuie subliniat faptul că împărțirea funcțiilor de undă ale oscilatorului armonic în pare și impare față de operația de inversare a semnului coordonatei de vibrație este legată de *invarianța* operatorului energiei (20.43) (vezi § 3.2, p. 84) față de această operație, care, împreună cu operația identică, constituie un grup de ordinul doi.

O importanță deosebită în mecanica cuantică la analiza vibrațiilor moleculare prezintă proprietățile elementelor de matrice ale coordonatei și ale puterilor acesteia. Elementele de matrice * ale coordonatei

$$(v|q|v') = \int \psi_v(q)\, q\, \psi_{v'}(q)\, dq \tag{20.49}$$

sînt diferite de zero numai pentru $v' = v \pm 1$. Pentru $v' = v + 1$, calculul ne dă

$$(v|q|v+1) = (v+1|q|v) = \sqrt{\frac{h(v+1)}{8\pi^2 M\nu}} = Q_0\sqrt{v+1}, \tag{20.50}$$

unde Q_0 este amplitudinea de zero a vibrațiilor (20.31). Este important faptul că valoarea medie a coordonatei este

$$(v|q|v) = \int \psi_v^2(q)\, q\, dq = 0. \tag{20.51}$$

Se înțelege că acest rezultat se obține dintr-o dată, fără calcule, din invarianța lui $\psi_v^2(q)$ față de inversarea semnului coordonatei q. Dacă se ține seama de (20.50), valoarea medie a pătratului coordonatei este

$$(v|q^2|v) = \sum_{v'} (v|q|v')(v'|q|v) = (v|q|v+1)^2 + (v|q|(v-1)^2 = 2Q_0^2\left(v + \frac{1}{2}\right)^{**}. \tag{20.52}$$

* Aici se utilizează notațiile lui Dirac pentru elementele de matrice.
** Aceasta este în acord cu (20.30); $(v|q^2|v) = Q_v^2$, în particular $(0|q^2|0) = Q_0^2$.

Se pot găsi cu uşurinţă elementele de matrice q^k, unde k este un număr întreg oarecare. În cazul unor k pari sînt diferite de zero elementele de matrice

$$(v\,|\,q^k\,|\,v),\quad (v\,|\,q^k\,|\,v\pm 2),\quad (v\,|\,q^k\,|\,v\pm 4),\ \ldots,\ (v\,|\,q^k\,|\,v\pm k);$$

în cazul unui k impar, elementele de matrice

$$(v\,|\,q^k\,|\,v\pm 1),\quad (v\,|\,q^k\,|\,v\pm 3),\quad (v\,|\,q^k\,|\,v\pm 5),\ \ldots,\ (v\,|\,q^k\,|\,v\pm k).$$

Toate celelalte elemente de matrice sînt nule*.

Menţionăm că, utilizînd elementele de matrice de tipul $(v\,|\,q^k\,|\,v')$, se calculează cu uşurinţă energia suplimentară dacă se tratează vibraţiile anarmonice după metoda teoriei perturbaţiilor (vezi mai jos, p. 702). Proprietăţile elementelor de matrice ale coordonatei sînt deosebit de importante la analiza problemei privind regulile de selecţie şi probabilităţile de tranziţie pentru un oscilator armonic. Să analizăm această problemă mai în amănunt.

În conformitate cu (4.35) şi (4.40), probabilitatea tranziţiilor de dipol între nivelele de vibraţie $E_{v'}$ şi $E_{v''}$ este

$$A_{v'v''} = \frac{64\pi^4}{3hc^2}\,\nu^3\,|P_{v'v''}|^2, \tag{20.53}$$

unde

$$P_{v'v''} = (v'\,|\,P(q)\,|\,v'') = \int \psi_{v'}(q)\,P(q)\,\psi_{v''}(q)\,\mathrm{d}q$$

este elementul de matrice al momentului de dipol P în funcţie de coordonata de vibraţie q. Scriind momentul de dipol sub forma (20.35) obţinem

$$A_{v'v''} = \frac{64\pi^4\nu^3 e^{*2}}{3hc^3}\,(v'\,|\,q\,|\,v'')^2. \tag{20.54}$$

Dat fiind că elementul de matrice al coordonatei este diferit de zero numai pentru $v' = v'' + 1$ ($E_{v'} > E_{v''}$), în emisie sînt posibile numai tranziţiile $1 \to 0$, $2 \to 1$, $3 \to 2, \ldots$ În conformitate cu (20.50) şi (20.31), probabilităţile acestor tranziţii sînt

$$A_{v+1,v} = \frac{64\pi^4\nu^3 e^{*2}}{3hc^3}\,Q_0^2\,(v+1) = \frac{64\pi^4\nu^3 e^{*2}}{3hc^3}\,\frac{h}{8\pi^2 M\nu}\,(v+1) = \frac{8\pi^2\nu^2 e^{*2}}{3Mc^3}\,(v+1). \tag{20.55}$$

Pentru tranziţia $1 \to 0$ obţinem o valoare care coincide cu valoarea A_0, corespunzătoare amortizării oscilatorului clasic (vezi (20.37)). Pentru tranziţiile $v+1 \to v$, probabilităţile $A_{v+1,v}$ cresc proporţional cu $v+1$. În felul acesta,

$$A_{v+1,v} = A_0\,(v+1) \tag{20.56}$$

şi probabilităţile tranziţiilor $1 \to 0$, $2 \to 1$, $3 \to 2, \ldots$ se raportează ca numerele $1:2:3:\ldots$

În conformitate cu (4.8), probabilităţile absorbţiei şi ale emisiei forţate cu ocazia tranziţiilor $v \to v+1$ şi $v+1 \to v$ sînt, respectiv, egale (stările de vibraţie sînt nedegenerate) cu

$$B_{v,v+1} = B_{v+1,v} = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\,\frac{8\pi^2\nu^2 e^{*2}}{3Mc^3}\,(v+1) = \frac{\pi e^{*2}}{3h\nu M}\,(v+1) = B_0(v+1), \tag{20.57}$$

unde mărimea B_0, definită prin formula (20.38), reprezintă probabilitatea tranziţiilor forţate dintre nivelele $v = 0$ şi $v = 1$. Cunoscînd probabilităţile tranziţiilor forţate $B_{v,v+1}$ şi $B_{v+1,v}$, putem determina puterile de absorbţie şi de emisie forţată şi să comparăm rezultatele teoriei cuantice cu rezultatele teoriei clasice, care, aşa cum am subliniat în paragraful precedent, conduce la formula (20.39), unde n este numărul total al dipolilor absorbanţi.

---

* În legătură cu elementele de matrice de tipul $(v\,|\,q^k\,|\,v')$ şi $(v\,|\,\hat{p}^k\,|\,v')$, unde $\hat{p}$ este operatorul impulsului, vezi [55], vol. I, p. 555.

În conformitate cu (5.2), puterile de absorbţie şi de emisie forţată sînt

$$U^{(\mathrm{abs})}_{v,v+1} = h\nu\,B_{v,v+1}\,\rho(\nu)\,n_v = h\nu\,B_0\,\rho(\nu)\,n_v\,(v+1) = \frac{\pi e^{*2}}{3M}\,n_v\,\rho(\nu)\,(v+1) \tag{20.58}$$

şi

$$U^{(\mathrm{fort})}_{v+1,v} = h\nu\,B_{v+1,v}\,\rho(\nu)\,n_{v+1} = h\nu\,B_0\,\rho(\nu)\,n_{v+1}\,(v+1) = \frac{\pi e^{*2}}{3M}\,n_{v+1}\,\rho(\nu)\,(\nu+1). \tag{20.59}$$

Puterea de absorbţie (20.58), chiar pentru $v = 0$, adică pentru tranziţia $0 \to 1$, diferă de expresia clasică (20.39) prin aceea că, în ultima, în locul lui n_0 — numărul moleculelor în starea E_0 — intervine numărul lor total n.

Totuşi puterea de absorbţie efectivă, condiţionată de moleculele care se găsesc în starea E_v şi al căror număr este n_v (şi poate fi diferit în funcţie de condiţiile de excitare), este

$$U^{(\mathrm{abs})}_{v,v+1} - U^{(\mathrm{fort})}_{v,v-1} = h\nu\,B_0\,\rho(\nu)\,n_v\,(v+1) - h\nu\,B_0\,\rho(\nu)\,n_v\,(\nu) = h\nu\,B_0\,\rho(\nu)\,n_v = \frac{\pi e^{*2}}{3M}\,\rho(\nu)\,n_v, \tag{20.60}$$

adică energia absorbită de molecule în starea E_v cu ocazia tranziţiilor $v \to v+1$ se compensează în parte prin emisia forţată a moleculelor aflate în aceeaşi stare E_v cu ocazia tranziţiilor $v \to v-1$*. Cu alte cuvinte, probabilitatea de absorbţie $B_{v,v+1} - B_{v,v-1}$ redusă pentru molecule aflate în starea E_v este aceeaşi pentru toate stările de vibraţie şi egală cu B_0. Puterea totală de absorbţie redusă este

$$U^{(\mathrm{abs})'} = \sum_{v=0}^{\infty}\left(U^{(\mathrm{abs})}_{v,v+1} - U^{(\mathrm{fort})}_{v,v-1}\right) = h\nu\,B_0\,\rho(\nu)\sum_{v=0}^{\infty} n_v = h\nu\,B_0\,\rho(\nu)\,n = \frac{\pi e^{*2}}{3M}\,\rho(\nu)\,n, \tag{20.61}$$

ceea ce coincide cu expresia clasică (20.39). Este important de observat că $\sum_{v=0}^{\infty} n_v = n$, independent de populaţiile n_v ale diverselor nivele.

Observăm că rezultatele teoriei cuantice pentru puterea de absorbţie *coincid perfect* cu rezultatele teoriei clasice dacă oscilatorului clasic i se atribuie nu două nivele E_0 şi E_1, ci întregul ansamblu de nivele cuantice ale oscilatorului armonic. Aşa cum au arătat Gribkovski, Apanasievici şi Stepanov (cei care au dat demonstraţia de mai sus a formulei (20.61)), o coincidenţă similară are loc atît pentru puterea luminescenţei în regim staţionar cît şi pentru legea de extincţie a luminescenţei [300]. Prin urmare, în cazul unui oscilator armonic există nu numai o corespondenţă între rezultatele teoriei clasice şi a celei cuantice, dar şi un perfect acord între cele două rînduri de rezultate.

În cazul efectului Raman, regulile de selecţie, condiţionate de neegalitatea cu zero a elementelor de matrice de tipul (17.139), în ipoteza că componentele variabile ale tensorului polarizabilităţii sînt de forma (20.42), sînt aceleaşi ca şi pentru cazul tranziţiilor de dipol în emisie şi absorbţie. Într-adevăr, elementele de matrice ale acestor componente sînt

$$(v\,|\,\alpha_{1q}\,|\,v') = \alpha_1'\,(\nu\,|\,q\,|\,v'),\quad (v\,|\,\alpha_{2q}\,|\,v') = \alpha_2'\,(v\,|\,q\,|\,v') \tag{20.62}$$

fiind diferite de zero numai pentru $\Delta v = v - v' = \pm 1$. În cazul efectului Raman cu frecvenţa $\nu_0 - \nu$, ca şi pentru absorbţia de dipol, sînt posibile tranziţiile $0 \to 1$, $1 \to 2$, $2 \to 3, \ldots$, iar pentru efectul Raman cu frecvenţa $\nu_0 + \nu$, ca şi pentru emisia de dipol, sînt posibile tranziţiile $1 \to 0$, $2 \to 1$, $3 \to 2, \ldots$ Probabilităţile tranziţiilor corespunzătoare $v \to v+1$ şi $v+1 \to v$ sînt proporţionale cu $(v\,|\,q\,|\,v+1)^2$, adică cu $v+1$ (vezi (20.50)).

Pînă în prezent am considerat că, în conformitate cu (20.34) şi (20.41), momentul de dipol şi polarizabilitatea sînt funcţii liniare de coordonata de vibraţie. În cazul general trebuie luat

$$P(q) = P_0 + \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}q}\right)_{q=0} q + \left(\frac{\mathrm{d}^2 P}{\mathrm{d}q}\right)_{q=0} q^2 + \ldots \tag{20.63}$$

---

* Pentru $v = 0$, emisia forţată nu are loc ($U_{0,-1} = 0$).

și

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1(q) &= \alpha_{10} + \left(\frac{d\alpha_1}{dq}\right)_{q=0} q + \left(\frac{d^2\alpha_1}{dq^2}\right)_{q=0} q^2 + \ldots,\\ \alpha_2(q) &= \alpha_{20} + \left(\frac{d\alpha_2}{dq}\right)_{q=0} q + \left(\frac{d^2\alpha_2}{dq^2}\right)_{q=0} q^2 + \ldots,\end{aligned}\right\} \qquad (20.64)$$

unde coeficienții termenilor liniari $\left(\frac{dP}{dq}\right)_{q=0}$, $\left(\frac{d\alpha_1}{dq}\right)_{q=0}$ și $\left(\frac{d\alpha_2}{dq}\right)_{q=0}$ dau sarcina efectivă e^* $\left(\text{care nu mai coincide în mod obligatoriu cu sarcina efectivă } e^* = \frac{P_0}{\rho_e}\right)$ și constantele α_1' și α_2'. Dacă se ia în considerare neliniaritatea momentului de dipol și a polarizabilității (anarmonicitatea electrooptică), devin posibile tranzițiile cu $\Delta v = 2, 3, \ldots$ (pe seama termenilor cu $q^2, q^3, \ldots$). Este natural că anarmonicitatea electrooptică, care conduce la apariția în spectrele de vibrație a armonicilor frecvențelor fundamentale de vibrație, să fie tratată concomitent cu problema anarmonicității în general, lucru ce se va face ulterior. Vom menționa numai că, din punctul de vedere al separării mișcării din moleculă, în electronică și de vibrație, expresia (20.63) reprezintă rezultatul medierii momentului de dipol în raport cu funcția de undă electronică (vezi (17.98)) și dezvoltarea ulterioară în serie de puteri a coordonatei de vibrație, iar expresiile (20.64) se construiesc într-un mod mai complicat (lucru semnalat deja la p. 594; amănunte vezi în cap. 23, p. 828).

§ 20.4. ANARMONICITATEA VIBRAȚIILOR ȘI CONVERGEREA NIVELELOR DE VIBRAȚIE SPRE LIMITA DE DISOCIERE

Anarmonicitatea vibrațiilor, adică abaterea mișcării de vibrație de la o mișcare armonică, se caracterizează prin abaterea de la parabola $U^{(0)}(q) = \frac{1}{2}kq^2$ a curbei reale a energiei potențiale $U(q)$. Curba reală e apropiată de parabolă în porțiunea sa de jos, în vecinătatea minimului, apoi se deschide mai repede decît parabola, și una dintre ramurile ei, așa cum am văzut în capitolul 17 (vezi fig. 17.2, p. 565), tinde spre o limită finită. Aceasta conduce la aceea că distanțele dintre nivelele de vibrație consecutive nu rămîn constante, ca în cazul oscilatorului armonic, ci se micșorează treptat și se obține tabloul reprezentat în figura 20.4. Nivelele de vibrație se apropie treptat — *converg* — pe măsură ce ne apropiem de limita de disociere. Figura 20.4 corespunde moleculei de hidrogen H_2; un tablou analog se obține și pentru alte molecule.

Fenomenul de convergență a nivelelor de vibrație, o dată cu creșterea valorii energiei de vibrație și cu apropierea acestor nivele de limita de disociere, joacă un rol destul de important în spectroscopia moleculară și, în consecință, îl vom discuta mai întîi din punct de vedere calitativ.

Apropierea nivelelor de vibrație pe măsură ce ne apropiem de limita de disociere este legată de proprietatea generală a nivelelor de energie conform căreia acestea din urmă se dispun cu atît mai strîns, cu cît mișcarea

clasică se efectuează într-o zonă mai mare, adică cu cît curba potențială este mai deschisă. Pentru o curbă care are forma de parabolă, așa cum am văzut în § 20.2, se obțin nivele echidistante, dispuse cu atît mai rar cu cît

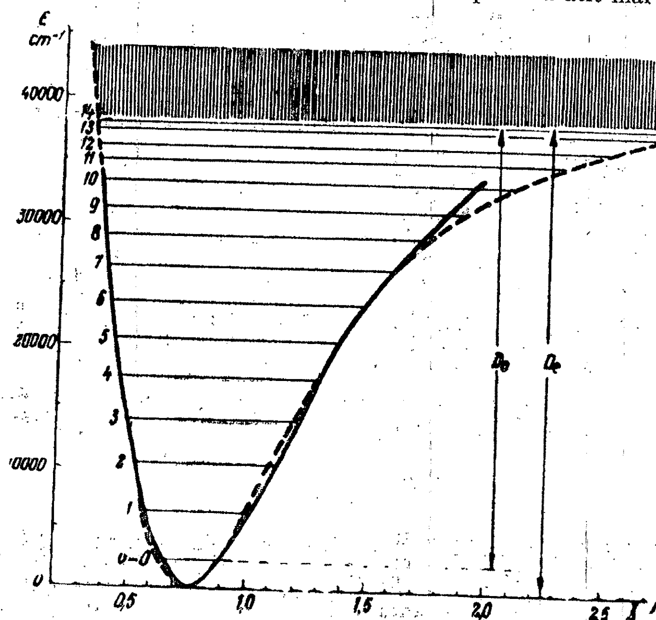


Fig. 20.4. — Curba de energie potențială și nivelele de vibrație pentru molecula de hidrogen.

parabola are ramurile mai apropiate (fig. 20.5 *a* și *b*). În cazul unei curbe apropiate de o parabolă în vecinătatea poziției de echilibru, însă ale cărei ramuri se deschid în partea de sus mai rapid decît parabola, nivelele se apropie treptat. Dacă una dintre ramurile curbei tinde spre o limită finită, adică lărgimea ei tinde spre infinit pentru o valoare finită a energiei, așa cum se întîmplă în cazul moleculei, atunci dincolo de limită — dincolo de limita de disociere — se obține un ansamblu continuu de nivele de energie, iar în apropierea limitei de disociere, dinspre partea de jos, se produce o înghesuire a nivelelor (fig. 20.5 *c*).

Destul de importantă în acest caz este legea de apropiere a curbei de limită, deoarece de caracterul acestei legi depinde faptul dacă în apropierea limitei se obține un număr finit sau infinit de nivele. Pentru un atom monoelectronic, energia potențială a electronului descrește invers proporțional cu distanța r dintre electron și nucleu și, în apropierea limitei de ionizare, se obține un număr infinit de nivele (fig. 20.5 *d*), ale căror

energii se determină cu ajutorul formulei (6.13), $E_n = -\frac{RZ^2}{n^2}$. Dimpotrivă, în cazul moleculelor, numărul nivelelor de vibrație este finit; în particular pentru molecula de hidrogen (20.4) se obțin în total numai 15 nivele ($v = 0, 1, 2, ..., 13, 14$). După ultimul nivel ($v = 14$) urmează limita de disociere, deasupra căreia se găsește ansamblul continuu de nivele.

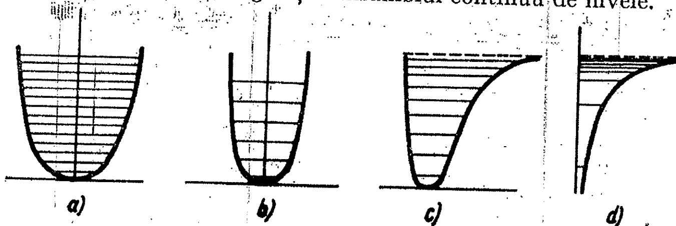


Fig. 20.5. — Dispunerea nivelelor de energie de vibrație: *a*, *b* — pentru oscilații armonice; *c* — convergerea nivelelor spre limita de disociere; *d* — convergerea nivelelor spre limita de ionizare în cazul atomului de hidrogen.

Așa cum se poate arăta (vezi [131], p. 69), pentru o mișcare unidimensională, în cazul unei energii potențiale care la infinit variază după legea

$$U = A - \frac{B}{r^\alpha} \tag{20.65}$$

și are o limită *A*, numărul infinit de nivele se obține pentru $\alpha < 2$. Dacă $\alpha > 2$, adică dacă energia potențială tinde destul de repede spre limită, atunci numărul nivelelor este finit; spectrul discret se întrerupe la un anumit nivel, situat la o distanță finită față de limită, în timp ce pentru $\alpha < 2$ există nivele discrete, oricît de apropiate de limită *.

Pentru o moleculă biatomică, care se disociază, de regulă în atomi neutri, în cazul unor distanțe mari dintre nucleele acestor atomi are loc totdeauna interacțiunea a două sisteme neutre ca urmare a polarizării lor reciproce (forțe Van der Waals), care descrește mult mai rapid decît indică legea (20.65) cu $\alpha = 2$ (vezi, de exemplu, [87 *a*], p. 384). De aceea se și obține numărul de nivele de vibrație finit. În felul acesta, caracterul finit al numărului nivelelor de vibrație pentru o moleculă biatomică este legat de apropierea rapidă a curbei de energie potențială de limita finită atunci cînd $\rho = \rho_e + q$ tinde către infinit.

Să analizăm acum așezarea nivelelor de vibrație, luînd în considerare expresia analitică a anarmonicității. Formula aproximativă pentru energia de vibrație, care ține seama de anarmonicitate, este de forma**

$$E_v = \nu\left(v + \frac{1}{2}\right) - \nu x\left(v + \frac{1}{2}\right)^2. \tag{20.66}$$

* Dacă se neglijează lărgimea nivelelor.
** În cele ce urmează vom omite factorul *h*.

În afară de termenul fundamental, proporțional cu $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ și corespunzător termenului pătratic din expresia energiei potențiale, expresia de mai sus conține și un termen de corecție, proporțional cu $\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$ și care este condiționat de anarmonicitate.

Constanta *x* caracterizează anarmonicitatea și nu depășește ca valoare cîteva sutimi, adică nu este prea mare. Această constantă are valoarea cea mai mare în cazul moleculei de hidrogen H_2, cum și în cazul unor hidruri. Pentru H_2, ea are valoarea 0,0285.

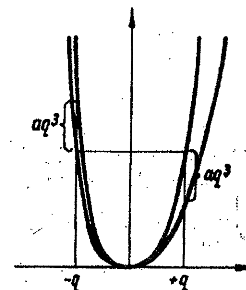


Fig. 20.6. — Influența termenului cubic asupra alurei curbei de energie potențială.

Formula (20.66) poate fi dedusă dacă se pornește de la dezvoltarea în serie a energiei potențiale $U(q) = \varepsilon_{el}(\rho)$ după formula (17.28). Pentru amplitudini nu prea mari, cînd dezvoltarea în serie are sens, anarmonicitatea poate fi luată în considerare în mod aproximativ, introducînd drept termeni de corecție la

$$U^{(0)}(q) = \frac{1}{2} kq^2 \tag{20.67}$$

termenii care conțin puterea a treia și a patra a lui *q*, care pot fi scriși sub forma

$$U'(q) = aq^3 + bq^4, \tag{20.68}$$

unde

$$a = \frac{1}{6}\left(\frac{d^3U}{d\rho^3}\right)_{\rho=\rho_e} = \frac{1}{6}\left(\frac{d^3U}{dq^3}\right)_{q=0} \tag{20.69}$$

și

$$b = \frac{1}{24}\left(\frac{d^4U}{d\rho^4}\right)_{\rho=\rho_e} = \frac{1}{24}\left(\frac{d^4U}{dq^4}\right)_{q=0}. \tag{20.70}$$

Termenul cubic aq^3 este impar în raport cu *q*, el își schimbă semnul la o schimbare de semn a lui *q* și determină asimetria curbei de energie potențială. În figura 20.6 este arătată influența acestui termen; pentru valori negative ale lui *a* din (20.68), în partea din dreapta, comparativ cu parabola, curba este mai puțin abruptă decît în partea stîngă, fapt care într-adevăr trebuie să se observe la curbe potențiale reale (vezi fig. 20.4). Într-adevăr, de regulă, *a* este negativ. Termenul de gradul al patrulea este par în raport cu *q* și nu modifică simetria curbei. Pentru $b > 0$, curba se prezintă de amîndouă părțile mai abruptă, pentru $b < 0$ de amîndouă părțile mai puțin abruptă.

S-ar putea părea că termenul de gradul al patrulea nu trebuie luat în considerare, deoarece în dezvoltare el este mic în comparaţie cu termenul cubic. Dacă raportul

$$\frac{aq_0^3}{\frac{1}{2}kq_0^2} \approx \lambda, \tag{20.71}$$

unde

$$\lambda \ll 1,$$

atunci rezultă

$$\frac{bq_0^4}{\frac{1}{2}kq_0^2} \approx \lambda^2. \tag{20.72}$$

Totuşi, în expresia finală a energiei, amîndoi aceşti termeni dau (aşa cum se poate dovedi prin calcul pe baza mecanicii cuantice) corecţii de acelaşi ordin de mărime λ^2, proporţionale cu $\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$.

Corecţia de ordinul de mărime λ s-ar fi putut obţine prin medierea termenului aq^3. În prima aproximaţie trebuie luată valoarea lui medie, considerînd mişcarea ca fiind armonică. însă, chiar din punct de vedere clasic, la o mediere după o mişcare de vibraţie armonică, termenul $aq^3 = a_{q_0}^3$ sin $(\omega t + \varphi)$, fiind impar, se anulează. Acelaşi rezultat se obţine şi la apli- carea metodei mecanicii cuantice din teoria perturbaţiilor; corecţia din prima aproximaţie (apli- cată energiei), condiţionată de termenul aq^3, ca urmare a imparităţii acestuia este nulă:

$$\Delta E^{(1)} = (v \mid aq^3 \mid v) = a\,(v \mid q^3 \mid v) = 0. \tag{20.73}$$

În felul acesta, corecţia de ordinul de mărime λ lipseşte. În cea de-a doua aproximaţie, termenul aq^3 conduce la o corecţie a cărei valoare este

$$\sum_{v'} \frac{(v \mid aq^3 \mid v')\,(v' \mid aq^3 \mid v)}{E_v - E_{v'}} = \sum_{v'} \frac{a^2\,(v \mid q^3 \mid v')^2}{E_v - E_{v'}}. \tag{20.74}$$

Corecţia (20.74) este proporţională cu a^2 şi totdeauna este negativă. Aceeaşi corecţie, ca ordin de mărime, o dă şi termenul bq^4 în prima aproximaţie a teoriei perturbaţiilor:

$$\overline{bq^4} = (v \mid bq^4 \mid v) = b\,(v \mid q^4 \mid v). \tag{20.75}$$

Semnul corecţiei (20.75) este determinat de semnul constantei b, deoarece $\overline{q^4} = (v \mid q^4 \mid v)$ este pozitiv. Prin urmare, corecţia totală la energie $\Delta E^{(2)}$ de ordinul λ^2 se compune din (20.74) şi (20.75) şi calculul ei dă (vezi, de exemplu, [135], p. 94, şi [55], vol. I, p. 558):

$$-\left(a^2\,\frac{30\,Q_0^6}{\nu} - b6Q_0^4\right)\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + c, \tag{20.76}$$

unde

$$c = -\left(a^2\,\frac{7}{2}\,\frac{Q_0^6}{\nu} - b\,\frac{3}{2}\,Q_0^4\right). \tag{20.77}$$

Neglijînd constanta aditivă c, care dă numai o mică deplasare a tuturor nivelelor de energie de vibraţie (mică în comparaţie cu energia de zero $\frac{1}{2}\,\nu_0$), obţinem o corecţie la energie de

forma

$$-\,\nu x\left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \tag{20.78}$$

unde

$$x = \frac{1}{\nu}\left(a^2\,\frac{30\,Q_0^6}{\nu} - b\,6Q_0^4\right). \tag{20.79}$$

care coincide cu cel de-al doilea termen din formula (20.66); constanta x este exprimată prin intermediul coeficienţilor a şi b din (20.68). $x > 0$ chiar pentru un b pozitiv, dacă acesta nu este prea mare; ultima situaţie, cu mici excepţii, are loc în realitate.

Dacă se ţine seama de termenii cu puteri mai mari (q^5 şi q^6) din dezvoltarea (17.28), cum şi de corecţiile corespunzătoare aproximaţiilor următoare ale teoriei perturbaţiilor şi condiţio- nate de termenii aq^3 şi bq^4, se obţine o corecţie $\Delta E^{(4)}$ de ordinul λ^4(corecţia de ordinul λ^3 se anu- lează din aceleaşi motive ca şi corecţia de ordinul λ, ca fiind impară în raport cu q), care este de forma

$$\nu y\left(v + \frac{1}{2}\right)^3, \tag{20.80}$$

unde $y \ll x \ll 1$. În unele cazuri, această corecţie trebuie luată în considerare, şi pentru deter- minarea poziţiei nivelelor de vibraţie trebuie folosită formula cu trei termeni în locul formulei cu doi termeni (20.66). Cu această ocazie trebuie subliniat însă că formula cu doi termeni de tipul (20.66) se poate obţine nu numai în cazul unei luări în considerare aproximative a ter- menilor aq^3 şi bq^4 din dezvoltarea (17.88), ci şi în cazul în care se porneşte de la curba completă a energiei potenţiale de tipul celei reprezentative în figura 17.2, făcînd anumite ipoteze cu privire la alura ei (vezi mai jos, § 20.5, p. 708).

Să analizăm dependenţa de v a distanţelor dintre nivelele consecutive de energie, dependenţă care rezultă din formula cu doi termeni (20.66). Avem

$$\Delta E_{v,v+1} = E_{v+1} - E_v = \nu - 2\nu x(v + 1) = \nu[1 - 2x\,(v + 1)]. \tag{20.81}$$

Diferenţele de energii şi frecvenţele tranziţiilor $v \to v + 1$ descresc liniar o dată cu creşterea lui v şi pentru tranziţiile 0—1 1—2, 2—3 ş.a.m.d. Obţinem seria de frecvenţe

$$\nu\,(1 - 2x),\ \ \nu\,(1 - 4x),\ \ \nu\,(1 - 6x),\ \ldots, \tag{20.82}$$

care nu coincid între ele şi descresc ca mărime. În acelaşi timp, frecvenţa tranziţiei 0—1 — frecvenţa fundamentală a vibraţiilor moleculei, care se obţine din experienţă — nu coincide cu frecvenţa oscilatorului armonic ν dată de formula (20.19). Notînd constantele ν şi x care intervin în formula (20.66), în care energia se socoteşte faţă de valoarea ei pentru $\rho = \rho_e$ (faţă de minimul curbei de energie potenţială), cu indicele e (de la cuvîntul latin *equilibrium* „echilibru"), (20.66) şi (20.81) se scriu sub forma

$$E_v = \nu_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \nu_e\,x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \tag{20.83}$$

$$\Delta_1 E = \Delta E_{v,v+1} = \nu_e\,[1 - 2\,x_e\,(v + 1)]. \tag{20.84}$$

Frecvenţa tranziţiei 0—1 este

$$\nu_{0,1} = \nu_e\,(1 - 2\,x_e) = \nu_e - 2\nu\,x_e, \tag{20.85}$$

adică este mai mică decît ν_e cu dublul coeficientului ce stă în fața termenului pătratic din (20.83).

Diferențele frecvențelor (20.82) ale tranzițiilor consecutive $\Delta_2 E = \Delta E_{v-1,v} - \Delta E_{v,v+1}$ (diferențele de ordinul doi) sînt

$$\Delta_2 E = 2\nu_e x_e \tag{20.86}$$

și rămîn constante cu condiția valabilității formulei cu doi termeni (20.83). Într-adevăr, pentru o serie de molecule, primele diferențe (20.84) descresc aproape liniar o dată cu creșterea lui v, iar diferențele de ordinul doi (20.86) rămîn constante.

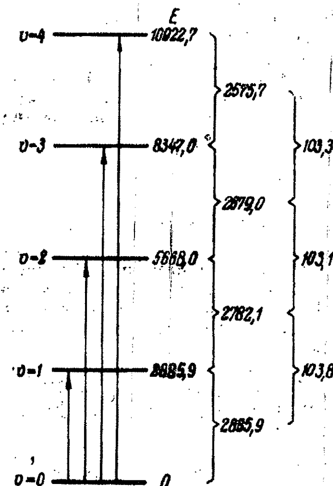


Fig. 20.7. – Nivelele de energie ale moleculei HCl.

Drept exemplu pot servi datele pentru molecula HCl. Așezarea nivelelor $v = 0, 1, 2, 3, 4$ este arătată în figura 20.7 *. În dreapta sînt indicate datele experimentale pentru valorile energiilor de vibrație (în cm^{-1}), diferențele și diferențele de ordinul doi. Diferențele de ordinul doi sînt practic constante și dau pentru $2x_e$ valoarea 103 cm^{-1}. În conformitate cu (20.85) obținem $\nu_e = \nu_{0,1} + 2x_e\nu_e = 2886\ cm^{-1} + 103\ cm^{-1} = 2\,989\ cm^{-1}$. În acest caz, pentru x_e se obține valoarea 0,0172.

Un interes deosebit prezintă extrapolarea formulei (20.83) spre limita de disociere, corespunzătoare convergerii nivelelor de vibrație, adică anulării primei diferențe (20.84). În ipoteza valabilității relației (20.83), adică în cazul unei legi riguros liniare de descreștere a primelor diferențe, pentru energia de disociere D_e extrapolarea dă valoarea

$$D_e = \frac{\nu_e}{4x_e} = \frac{\nu_e^2}{4x_e\nu_e}. \tag{20.87}$$

În felul acesta D_e se exprimă prin raportul dintre patratul lui ν_e și $x_e\nu_e$, adică prin intermediul unor mărimi determinate direct din experiență.

Formula (20.87) se poate obține cu ușurință în felul următor **. Limitei de disociere îi corespunde, în general vorbind, o valoare fracționară a lui v; există un ultim nivel discret posibil cu $v = v_{max}$, iar următorul nivel cu $v = v_{max} + 1$ lipsește. Limita se obține pentru acea valoare v pentru care E_v, ca funcție de v, atinge un maxim (fig. 20.8; prin cerculețe pline s-au indicat nivelele discrete situate mai jos de limită, prin cerculețe albe nivelele cu $v \geqslant v_{max} + 1$, date de formula (20.83), însă neexistente în realitate, deoarece corespund unei descreșteri a lui E_e în cazul unei creșteri a lui v). Maximul lui E_v se găsește din condiția

$$\frac{dE_v}{dv} = \nu_e - 2\,\nu_e\,x_e\left(v_{lim} + \frac{1}{2}\right), \tag{20.88}$$

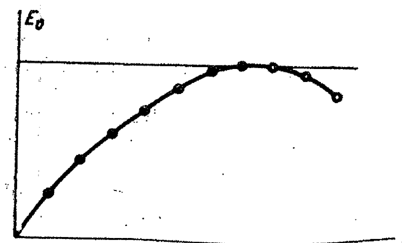


Fig. 20.8. – Energia de vibrație în funcție de v.

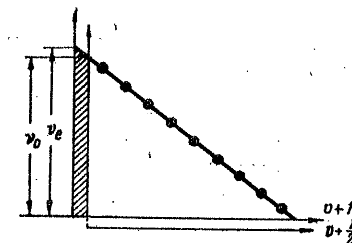


Fig. 20.9. – Determinarea grafică a energiei de disociere.

de unde se obține valoarea $v = v_{lim}$ pentru limita de disociere

$$v_{lim} + \frac{1}{2} = \frac{\nu_e}{2\,\nu_e x_e} = \frac{1}{2x_e}. \tag{20.89}$$

Introducînd v_{lim} în (20.83), obținem

$$D_e = (E_v)_v = v_{lim} = \frac{\nu_e}{2x_e} - \frac{\nu_e x_e}{4x_e^2} = \frac{\nu_e}{4x_e}, \tag{20.90}$$

adică formula (20.87).

---

* Această așezare a fost determinată cu ajutorul liniilor de zero ale bandelor de absorbție în infraroșu 0–1, 0–2, 0–3 și 0–4; vezi mai jos, p. 712.

** În literatură există afirmații în legătură cu caracterul aproximativ al formulei (20.87). În cazul unei legi riguros pătratice (20.83) pentru energie, această formulă este riguroasă, în particular în cazul unei energii potențiale exprimate cu ajutorul formulei lui Morse; vezi mai jos, p. 708.

Energia de disociere poate fi găsită grafic, reprezentînd variația lui $\Delta E_{v,v+1}$ în funcție de $v + 1$ (fig. 20.9). Aria delimitată de curba care se obține dă energia de disociere. În cazul valabilității formulei (20.83), graficul este o linie dreaptă iar aria corespunzătoare se exprimă cu ajutorul formulei (20.87); în cazul unor abateri de la liniaritate ale dependenței (20.84) se obțin alte valori pentru energia de disociere.

În cazul unei dependențe liniare (20.84), ordonata în punctul zero $v + 1 = 0$, adică pentru $v = -1$ este ν_e. În punctul pentru care ordonata se anulează, valoarea abscisei $v + 1 = \frac{1}{2x_e}$. Aria este $\frac{1}{2}\nu_e\frac{1}{2x_e} = \frac{\nu_e}{4x_e} = D_e$, în conformitate cu (20.87).

În formula (20.87) intervine energia de disociere D_e, socotită de la energia $E_v = 0$, adică de la minimul curbei de energie potențială. Energia de disociere reală D_0 trebuie socotită față de nivelul $v = 0$, pentru care energia de zero este

$$E_0 = \frac{1}{2}\nu_e - \frac{1}{4}\nu_e x_e = \frac{1}{2}\nu_e\left(1 - \frac{1}{2}x_e\right). \tag{20.91}$$

Valoarea energiei de zero (20.91) diferă de valoarea ei (20.24) pentru vibrații riguros armonice cu o cantitate mică $\frac{1}{2}\nu_e\frac{1}{2}x_e = \frac{1}{4}\nu_e x_e$. Socotind energia de disociere față de nivelul $v = 0$, obținem

$$D_0 = D_e - E_0 = D_e - \frac{1}{2}\nu_e\left(1 - \frac{1}{2}x_e\right). \quad (20.92)$$

În figura 20.4 sînt arătate valorile lui D_0 și D_e. Pentru molecula H_2, diferența lor reprezintă $2\,180\text{cm}^{-1} = 0{,}270$ eV; pentru majoritatea altor molecule această diferență este mult mai mică, însă în cazul unor determinări riguroase ale energiei de disociere ea trebuie luată în considerare în mod obligatoriu. D_0 se determină direct din experiență, iar valoarea lui D_e se găsește prin intermediul formulei (20.92) dacă se cunoaște ν_e și x_e.

Dacă energia se socotește față de nivelul $v = 0$ (și nu față de minimul curbei de energie potențială), formula (20.83), poate fi scrisă sub forma

$$E_v - E_0 = \nu_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \nu_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{2}\nu_e + \frac{1}{4}\nu_e x_e =$$

$$= \nu_e(1 - x_e)v - \nu_e x_e v^2$$

sau

$$E_v - E_0 = \nu_0 v - \nu_0 x_0 v^2, \quad (20.93)$$

unde

$$\nu_0 = \nu_e(1 - x_e) = \nu_e - \nu_e x_e \quad (20.94)$$

și

$$\nu_0 x_0 = \nu_e x_e. \quad (20.95)$$

Pentru frecvențele tranzițiilor dintre nivele vecine obținem

$$\Delta E_{v,v+1} = \nu_0\left[1 - 2x_0\left(v + \frac{1}{2}\right)\right]. \quad (20.96)$$

Formulelor (20.93) și (20.96) le corespund o expresie pentru energia de disociere D_0, analogă relației (20.87):

$$D_0 = \frac{\nu_0}{4x_0} = \frac{\nu_0^2}{4x_0\nu_0}. \quad (20.97)$$

Formula (20.97) se deduce în același mod ca și (20.87), căutîndu-se maximul expresiei (20.93) privită ca o funcție de v.

În cazul determinării grafice a energiei de disociere, în conformitate cu (20.96), $\Delta E_{v,v+1}$ trebuie reprezentată ca o funcție de $v + \frac{1}{2}$. În acest caz, aria dă valoarea lui D_0. Obținem astfel vechiul grafic din figura 20.9,

în care însă originea absciselor este deplasată în spre dreapta cu 1/2; diferența dintre valorile D_e și D_0 se exprimă prin aria hașurată în grafic*.

În cazul moleculei de hidrogen, graficul pentru determinarea energiei de disociere este prezentat în figura 20.10. Alura reală a curbei $\Delta E_{v,v+1}$ este arătată în grafic printr-o linie plină, iar extrapolarea liniară punctat. O

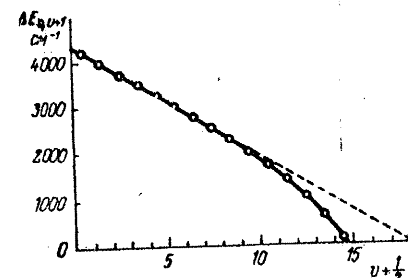


Fig. 20.10. — Determinarea energiei de disociere pentru molecula de hidrogen.

deosebire apreciabilă se obține numai în vecinătatea limitei de disociere, în apropierea căreia curba plină suferă o deviere. Calculul efectuat în baza formulei (20.97), dă pentru energia de disociere a moleculei H_2

$$(\nu_0 = 4280\ \text{cm}^{-1}\ \ \nu_0 x_0 = 125\ \text{cm}^{-1})$$

$$D_0 = \frac{\nu_0^2}{4x_0\nu_0} = \frac{4280^2}{500} = 36640\ \text{cm}^{-1} = 4{,}54\ \text{eV},$$

în timp ce energia de disociere reală este de 4,48 eV, adică acordul este perfect. Totuși, în majoritatea cazurilor, discordanțele sînt mult mai mari și valorile calculate depășesc, de regulă, pe cele reale. De exemplu, în cazul moleculei HCl ($\nu_0 = 2937\ \text{cm}^{-1}$, $x_e\nu_e = 51{,}6\ \text{cm}^{-1}$) se obține $D_0 = 5{,}20$ eV, în timp ce energia de disociere reală este 4,43 eV, adică discordanța este de aproape 20%.

§ 20.5. CONSTRUIREA CURBELOR DE ENERGIE POTENȚIALĂ PE BAZA DATELOR EXPERIMENTALE

Aspectul curbelor de energie potențială pentru anumite stări electronice reprezintă o caracteristică deosebit de importantă a acestor stări. Cunoașterea alurii curbelor este esențială atît pentru rezolvarea problemei pri-

* Ne putem ușor convinge că această arie este într-adevăr egală cu (20.91). Pentru $v + 1 = 0$, în conformitate cu (20.84), $\Delta E = \nu_e$, iar pentru $v + 1/2 = 0$, în conformitate cu (20.96), $\Delta E = \nu_0$. Aria hașurată este $\frac{\nu_e + \nu_0}{2}\cdot\frac{1}{2} = \frac{2\nu_e - \nu_e x_e}{4}$, ceea ce dă (20.91).

vînd intensitățile bandelor de vibrație în spectrele electronice de vibrație, cît și într-o serie de alte cazuri.

Calculul teoretic al curbelor de energie potențială este foarte dificil, și de aceea sînt absolut necesare metodele de construire a curbelor de energie potențială pe baza datelor experimentale. În acest scop s-a propus o serie de formule analitice cu constante determinate experimental (pentru o comparare între diversele formule propuse, vezi [298]). Practic vorbind, formula cea mai comodă, care prezintă în același timp o serie de avantaje din punct de vedere teoretic, este formula propusă de Morse [294].

Formula lui Morse conține trei constante și permite să se construiască curba de energie potențială pe baza datelor privitoare la energia de disociere D_e, frecvența vibrațiilor ν_e și distanța de echilibru ρ_e. Ea se prezintă sub următoarea formă simplă:

$$U(\rho) = D_e\,[1 - e^{-\beta(\rho-\rho_e)}]^2. \tag{20.98}$$

În formulă intervin explicit constantele D_e și ρ_e, iar constanta β e dată de

$$\beta = 2\pi\,\nu_e \sqrt{\frac{M}{2\,D_e}}, \tag{20.99}$$

adică este proporțională cu frecvența vibrațiilor ν_e și depinde de asemenea de D_e și de masa redusă a moleculei M.

Se vede ușor că curba (20.98) redă corect alura generală a curbelor de energie potențială (vezi fig. 17.2, p. 565). Într-adevăr, pentru $\rho = \rho_e$ $U(\rho_e)$ capătă o valoare minimă, egală cu zero; pentru toate celelalte valori $\rho \neq \rho_e$, $U(\rho_e)$ este esențialmente pozitivă. Apoi, pentru $\rho \to \infty$, $e^{-\beta(\rho-\rho_e)} \to 0$ și, prin urmare, $U(\rho) \to D_e$. În sfîrșit pentru $\rho = 0$, $U(0) = D_e(1 - e^{\beta\rho_e})^2$. În cazul unor $\beta\rho_e$ mari, ceea ce totdeauna are loc, $e^{\beta\rho_e} \gg 1$ și $U(0) \gg D_e$, adică ramura din stînga a curbei atinge valori care practic pot fi considerate infinite. În vecinătatea punctului $\rho = \rho_e$, curba se apropie aproximativ de forma parabolei corespunzătoare în cazul unei valori (20.99) a constantei β de frecvența vibrațiilor ν_e.

Într-adevăr, atunci cînd $|\beta(\rho - \rho_e)| = |\beta q| \ll 1$, $U(\rho) \approx [1 - (1 - \beta q)]^2 = D_e\,\beta^2 q^2 = \frac{1}{2} M 4\pi^2\nu_e^2 q^2$, adică este o funcție pătratică de $q = \rho - \rho_e$, care, în conformitate cu (20.2) coincide cu (20.3). Din condiția în baza căreia

$$U = \frac{1}{2} kq^2 = \frac{1}{2} M\,4\pi^2\nu_e^2 q^2 = D_e\beta^2 q^2, \tag{20.100}$$

se alege valoarea (20.99) a constantei β.

Proprietatea remarcabilă a formulei lui Morse constă în aceea că, dacă se rezolvă riguros problema în mecanica cuantică utilizînd energia (20.98) se obține întocmai formula cu doi termeni (20.83) pentru energia de vibrație, unde ν_e este dat de formula (20.99), iar $\nu_e x_e = \frac{\nu_e^2}{4D_e}$ în conformitate cu (20.87).

Dînd un rezultat corect în vecinătatea lui $\rho = \rho_e$ și la infinit, formula lui Morse reprezintă în domeniul intermediar o formulă de interpolare, care duce riguros la o expresie cu doi termeni pentru energia de vibrație. Dacă formula cu doi termeni reprezintă o bună aproximare a realității, formula lui Morse dă și o valoare corectă a constantei x_e, legată de anarmonicitatea vibrațiilor.

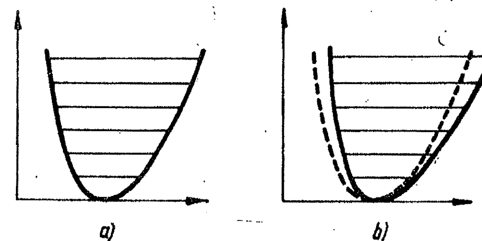


Fig. 20.11. — Deformarea curbei de energie potențială: *a* — curba inițială; *b* — curba deformată.

În figura 20.4 este arătată curba completă de energie potențială pentru molecula de hidrogen, construită după formula lui Morse (curba punctată).

Trebuie avut în vedere însă următorul fapt: dacă, utilizînd o anumită curbă de energie potențială, se obțin valori corecte pentru energia nivelelor de vibrație, aceasta nu pledează încă în favoarea corectitudinii curbei $U(\rho)$ de la care s-a pornit. Pöschl și Teller [295] au arătat că aceleași nivele de energie se obțin pentru curbe care se deschid în aceeași măsură o dată cu creșterea energiei, însă care sînt deformate după direcția orizontală (fig. 20.11 *a* și *b*). Pentru asemenea curbe, diferența $\rho_{max} - \rho_{min}$ a distanțelor dintre nuclee corespunzătoare punctelor de întoarcere din mișcarea clasică (ρ_{max} și ρ_{min}) este aceeași. Dacă sînt date pozițiile nivelelor de energie, curba de energie potențială este determinată numai cu o precizie pînă la o deplasare după orizontală. Pentru determinarea univocă a alurei curbei de energie potențială sînt necesare date suplimentare. Drept asemenea date pot servi informațiile cu privire la distanța medie dintre nuclee, obținute din valorile constantelor de rotație pentru nivelele de vibrație corespunzătoare.

În conformitate cu (19.24) și (19.28), constanta de rotație a unei molecule biatomice este

$$B = \frac{h^2}{8\,\pi^2 M\rho^2}, \tag{20.101}$$

unde ρ este distanța dintre nuclee. Pentru o moleculă în vibrație, valoarea constantei de rotație trebuie mediată în raport cu mișcarea de vibrație

$$B_v = \overline{B} = \frac{h^2}{8\pi^2 M}\left(\overline{\frac{1}{\rho^2}}\right)_v. \tag{20.102}$$

În (20.102) intervine valoarea medie a lui $\frac{1}{\rho^2}$ pentru un nivel cu v dat, care, evident, este cuprinsă între limitele

$$\frac{1}{\rho^2_{max}} < \overline{\frac{1}{\rho^2}} < \frac{1}{\rho^2_{min}}. \tag{20.103}$$

Această valoare medie poate fi calculată atît pe baza reprezentărilor clasice, cît și pe cele ale mecanicii cuantice (vezi (17.77)).

Cu cît curba de energie potențială este mai deplasată înspre dreapta pentru același $\rho = \rho_e$ și aceeași diferență $\rho_{max} - \rho_{min}$, cu atît, evident, sînt mai mici valoarea medie $\frac{1}{\rho^2}$ (
și valoarea constantei B_v.
Rydberg și Klein au indicat o metodă concretă de construire a curbelor de energie
potențială pe baza datelor experimentale privind nivelele de energie de vibrație E_v și constan-
tele de rotație B_v (296). În această metodă semiclasică, pentru mișcarea de vibrație se utili-
zează condiția de cuantificare (6.35), în care numărul întreg n se înlocuiește prin numărul semi-
întreg $v + \frac{1}{2}$ ($v = 0, 1, 2, \ldots$). Pentru variația distanței ρ dintre nuclee obținem condiția

$$\oint p_\rho \, d\rho = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \, . \qquad (20.104)$$

Exprimînd impulsul $p_\rho = m\dot{\rho}$ cu ajutorul relației

$$E = T(p_\rho) + U(\rho) = \frac{1}{2} \frac{p_\rho^2}{M} + U(\rho) \qquad (20.105)$$

prin energia totală și funcția $U(\rho)$, găsim

$$\oint \sqrt{2M [E_v - U(\rho)]} \, d\rho = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \, . \qquad (20.106)$$

Pentru energia totală, în (20.106) se iau valorile E_v. Funcția căutată $U(\rho)$ trebuie să satisfacă relația (20.106). O altă relație pentru funcția $U(\rho)$ se obține din condiția (20.102) dacă $\left(\overline{\frac{1}{\rho^2}}\right)_v = \frac{8\pi^2 M}{h^2} B_v$ se exprimă prin intermediul lui $\sqrt{E_v - U(\rho)}$, ceea ce se poate face scriind această medie sub forma

$$\overline{\frac{1}{\rho^2}} = \frac{1}{\tau} \oint \frac{dt}{\rho^2} = \frac{1}{\tau} \oint \frac{d\rho}{\dot{\rho}\rho^2} = \frac{1}{\tau} \oint \frac{M d\rho}{p_\rho \rho^2} = \frac{1}{\tau} \oint \frac{M \, d\rho}{\rho^2 \sqrt{2M [E_v - U(\rho)]}} , \qquad (20.107)$$

unde τ este perioada vibrațiilor, egală cu

$$\tau = \oint dt = \oint \frac{d\rho}{\dot{\rho}} = \oint \frac{M d\rho}{p_\rho} = \oint \frac{M d\rho}{\sqrt{2M [E_v - U(\rho)]}} . \qquad (20.108)$$

Introducînd în mod rațional funcții ajutătoare, se poate da o schemă comodă de găsire treptată
a valorilor $U(\rho)$, corespunzătoare lui $v = 0, 1, 2, \ldots$ și care satisfac condițiile (20.106) și
(20.107), lucru realizat de altfel de către Klein (vezi și [297]).
Metoda Rydberg-Klein permite să se construiască forma reală a curbei de energie poten-
țială pentru domeniul valorilor numărului cuantic v pentru care se cunosc din experiență atît
mărimile E_v, cît și mărimile B_v. Rezultatul aplicării acestei metode la molecula de hidrogen
sînt arătate în figura 20.4 : curba plină este construită după metoda Rydberg-Klein. Abateri
considerabile ale curbei lui Morse de la curba Rydberg-Klein se obțin numai în vecinătatea
limitei de disociere, cînd formula cu doi termeni, așa cum se arată în figura 20.10, devine inapli-
cabilă. Avantajul metodei Rydberg-Klein constă în posibilitatea determinării mersului curbei
pe porțiuni izolate, independent de anumite ipoteze cu privire la alura curbei privită în
ansamblu.

§ 20.6. SPECTRELE DE VIBRAȚIE-ROTAȚIE ALE MOLECULELOR BIATOMICE

Să analizăm acum spectrele de vibrație-rotație ale moleculelor biatomice. Asemenea spectre prezintă în domeniul infraroșu moleculele cu o simetrie $C_{\infty v}$ alcătuite din atomi diferiți și avînd un moment de dipol (vezi § 18.6, tabela 18.1), iar în efect Raman toate moleculele biatomice (atît cele cu o simetrie $C_{\infty v}$, cît și cele cu o simetrie $D_{\infty h}$).

De regulă, tranzițiile dintre nivelele de vibrație sînt însoțite de varia-
ții concomitente ale energiei de rotație (vezi § 17.1 p. 558). Aceasta conduce
la apariția spectrelor de vibrație-rotație. Dat fiind că variațiile energiei de
rotație sînt, de regulă, mici în comparație cu variațiile energiei de vibrație,
în spectre se obțin bande corespunzătoare unei anumite tranziții de vibra-
ție, bande a căror structură este condiționată de tranzițiile de rotație, bande
de vibrație-rotație. În cazul în care înregistrările se fac cu un instrument
spectral cu dispersie mică, fiecare bandă se observă sub forma unei linii largi,
care, în cazul măririi dispersiei, se descompune într-o serie de linii discrete,
corespunzătoare diverselor tranziții de rotație.

Variația energiei cu ocazia unei singure tranziții se poate reprezenta, ca de obicei, sub forma $\Delta E = E' - E''$, unde E' este energia nivelului superior, iar E'' energia nivelului inferior. Fiecare dintre acestea reprezintă o sumă dintre energia de vibrație și cea de rotație și, în consecință, putem scrie

$$E'' = E_v'' + B_v'' J'' (J'' + 1) \quad \text{(nivelul inferior)}, \qquad (20.109)$$

$$E' = E_v' + B_v' J' (J' + 1) \quad \text{(nivelul superior)}. \qquad (20.110)$$

E_v'' și E'_v se determină cu ajutorul unor formule de tip (20.83), pe care nu le vom scrie sub formă explicită. Pentru energia de rotație ne limităm la primul termen de tipul $BJ(J + 1)$ din formula generală (19.38). În formulele (20.109) și (20.110), legătura dintre rotație și vibrație se ia în considerare prin aceea că constanta de rotație B_v este o funcție de numărul cuantic de vibrație v. Cu o bună aproximație se poate scrie

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \qquad (20.111)$$

unde α_e este o constantă al cărei raport față de B_e, așacum arată experien-
ța, este de același ordin de mărime cu constanta $x = \frac{\nu x}{\nu}$ (vezi § 20.4, p. 701)
și nu depășește cîteva sutimi. De exemplu, pentru molecula HCl, valo-
rile constantelor de rotație, corespunzătoare nivelelor $v = 0$ și $v = 1$, sînt
$B_0 = 10{,}440 \, cm^{-1}$ și $B_1 = 10{,}137 \, cm^{-1}$, ceea ce corespunde unei valori $\alpha =$
$= 0{,}303 \, cm^{-1}$; raportul α/β este 0,030. Constanta x pentru HCl are valoarea
0,0172 (vezi p. 704).

În conformitate cu (20.111), constanta de rotație descrește după o lege liniară o dată cu creșterea lui v. Din punct de vedere fizic, aceasta se leagă de faptul că, în cazul unei molecule în vibrație, momentul de inerție trebuie să crească datorită slăbirii legăturii dintre atomi și creșterii distanței medii dintre ei; ca urmare, în mod corespunzător, în conformitate cu (19.24); constanta de rotație trebuie să scadă și ea.

O dată cu creșterea energiei de vibrație și cu slăbirea legăturii dintre atomi crește asimetria curbei de energie potențială, determinată în primul rînd de termenul cubic aq^3 (vezi textul de la p. 701 și fig. 20.6). Cu ocazia medierii mărimii $\frac{1}{\rho^2}$ în raport cu mișcarea de vibrație (vezi (20.102)), o dată cu creșterea lui v un rol din ce în ce mai însemnat încep să-l joace valorile mari ale lui ρ, fapt care duce la micșorarea valorii medii a lui $\frac{1}{\rho^2}$ și, prin urmare la micșorarea lui B. Formula (20.111) este confirmată și de un calcul aproximativ pe baza mecanicii cuantice [49]. Constanta α_e este cu atît mai mare, cu cît constanta a este mai mare, constantă care determină asimetria curbei de energie potențială.

Trebuie menționat că pentru vibrații pur armonice constanta α_e este negativă. Într-adevăr, mediind mărimea $\frac{1}{\rho^2}$ în conformitate cu reprezentările intuitive,

$$\frac{1}{\rho^2} = \frac{1}{(\rho_e + q_0 \sin 2\pi\, \nu t)^2} \tag{20.112}$$

(această mărime variază de la $\frac{1}{\rho^2_{min}} = \frac{1}{(\rho_e - q_0)^2}$ și pînă la $\frac{1}{\rho^2_{max}} = \frac{1}{(\rho_e + q_0)^2}$), un rol mai mare îl joacă termenii cu $\rho < \rho_e$ decît termenii cu $\rho > \rho_e$ și, ca urmare, B crește o dată cu creșterea amplitudinii q_0 a vibrațiilor, adică cu creșterea lui v. Totuși, din cauza asimetriei curbei de energie potențială ($\rho_{max} - \rho_e > \rho_e - \rho_{min}$), rolul termenilor cu $\rho > \rho_e$ crește atît de mult, încît în cele din urmă, de regulă, B scade o dată cu creșterea lui v, adică constanta α_e este pozitivă.

În conformitate cu (20.109) și (20.110) avem

$$E' - E'' = E'_v - E''_v + B'_v J'(J'+1) - B''_v J''(J''+1). \tag{20.113}$$

Diferența $E'_v - E''_v$ determină frecvența ν_{00} a unei tranziții pur vibraționale care s-ar fi obținut pentru $J' = J'' = 0$, adică frecvența „liniei de zero". Datorită interdicției tranzițiilor 0—0 (chiar în cazul regulii de selecție $\Delta J = 0$, vezi (4.160), de asemenea (4.161)), linia de zero nu poate fi observată și poziția ei se determină prin calcul. Ca urmare a faptului că

$$E'_v - E''_v \gg B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) \tag{20.114}$$

(vezi (17.5)), poziția bandei în spectru se determină din poziția liniei de zero.

Așa cum am văzut mai înainte (vezi (20.32)), pentru vibrații pur armonice are loc regula de selecție $\Delta v = \pm 1$ și, prin urmare $v' - v'' = 1$. Datorită anarmonicității devin posibile tranzițiile pentru care $v' - v'' = k$.

Frecvența tranziției de vibrație (a liniei de zero) pentru care $v' - v'' = k$ este, în conformitate cu (20.83),

$$E'_v - E''_v = E_{v'} - E_{v''} = E_{v''+k} - E_{v''} = \nu_e\left(v'' + k + \frac{1}{2}\right) - \nu_e x_e\left(v'' + k + \frac{1}{2}\right)^2 - \nu_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + \nu_e x_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 = k\left[\nu_e - \nu_e x_e(2v'' + k + 1)\right], \tag{20.115}$$

ceea ce pentru $k = 1$ dă vechea formulă (20.84).

Cele mai importante sînt tranzițiile observate de obicei în absorbție și în efect Raman între nivelul de vibrație de zero ($v'' = 0$) și nivelele de vibrație excitate ($v' = 1, 2, 3\ldots$). Pentru acestea,

$$\nu_{0,v'} = \Delta E_{0,v'} = k\left[\nu_e - \nu_e x_e (k+1)\right]. \tag{20.116}$$

În afară de tranziția 0—1, cu *frecvența fundamentală*

$$\nu_{0,1} = \Delta E_{0,1} = \nu_e - 2\nu_e x_e, \tag{20.117}$$

în cazul vibrațiilor anarmonice apare și *prima armonică* ($k = 2$), cu frecvența

$$\nu_{0,2} = \Delta E_{0,2} = 2(\nu_e - 3\,\nu_e x_e) \tag{20.118}$$

a doua armonică ($k = 3$), cu frecvența

$$\nu_{0,3} = \Delta E_{0,3} = 3(\nu_e - 4\,\nu_e x_e), \tag{20.119}$$

ș.a.m.d.

Deoarece, în cazul general, x_e este diferit de zero, frecvențele armonicilor nu sînt multipli întregi ai frecvenței fundamentale 0—1 și, de regulă (în cazurile obișnuite $x_e > 0$), sînt ceva mai mici decît $k\,\nu_{0,1}$. Intensitatea armonicelor descrește rapid o dată cu creșterea lui $v' = k$, adică prima armonică este mult mai puțin intensă decît frecvența fundamentală, a doua armonică este considerabil mai slabă decît prima armonică ș.a.m.d. Cu cît anarmonicitatea este mai puțin pronunțată, cu atît descreșterea intensității se produce mai rapid și, dimpotrivă, în cazul unei anarmonicități pronunțate, descreșterea devine mai lentă și se observă un mare număr de armonice.

În spectrele de absorbție în infraroșu se reușește să se observe cîteva armonici ale frecvenței fundamentale. De exemplu, pentru molecula HCl se observă bandele 0—1, 0—2, 0—3, 0—4, cu intensități rapid descrescătoare. Diagrama din figura 20.7, prezentată în paragraful precedent, a fost construită pe baza datelor privind liniile de zero ale acestor bande. În spectrele Raman, în cazul moleculelor biatomice, se reușește de obicei observarea tranzițiilor 0—1, iar armonicile nu pot fi observate din cauza intensității lor mici.

În analiza problemei privind intensitățile armonicilor trebuie luate în considerare atît anarmonicitatea mecanică, legată de deosebirea vibrațiilor moleculei de cele armonice (deosebire care determină faptul că constanta x_e diferă de zero), cît și anarmonicitatea electrooptică, legată de dependența neliniară a momentului de dipol și a componentelor tensorului de polari-

zabilitate de coordonata de vibrație, adică de existența termenilor în q^2, $q^3, \ldots$, în dezvoltările (20.63) și (20.64). Ca urmare a anarmonicității electrooptice, armonicile pot apărea și în cazul în care anarmonicitatea mecanică nu joacă nici un rol, iar nivelele de vibrație adînci sînt echidistante.

Un rol important în studiul vibrațiilor și al spectrelor de vibrație al moleculelor biatomice (ca și în studiul vibrațiilor și spectrelor de vibrație al moleculelor oarecare) îl joacă *efectul izotopic.* Frecvența vibrațiilor și pozițiile în spectru ale liniilor de zero ν_{00} ale bandelor de vibrație (vezi mai sus, p. 712) se modifică atunci cînd unul sau ambii atomi din moleculă se înlocuiesc ; acest lucru se datorește modificării masei reduse a moleculei. Pentru molecule formate din izotopi diferiți aparținînd acelorași atomi, frecvențele vibrațiilor și pozițiile liniilor de zero sînt diferite. Un caz deosebit de important îl constituie înlocuirea izotopică în cazul hidrogenului *deuterizarea*, adică înlocuirea atomului H prin atomul D, care are o masă de două ori mai mare, fapt care conduce la o modificare substanțială a frecvențelor vibrațiilor.

Frecvența ν_e a vibrațiilor pur armonice, în conformitate cu (20.19), este $\nu_e = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{k}{M}}$, fiind invers proporțională cu rădăcina pătrată a masei reduse, adică se micșorează de $\sqrt{2} = 1{,}41$ ori în cazul cînd masa crește de la simplu la dublu. Pentru liniile de zero, formula (20.115) poate fi scrisă sub forma

$$\nu_{00} = E_{v'} - E_{v''} = \nu_e (v' - v'') - \nu_e x_e \left[\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right], \qquad (20.120)$$

și, cum al doilea termen este mic în comparație cu primul, variația relativă a lui ν_{00} în cazul unei înlocuiri izotopice este aproximativ aceeași ca și variația relativă a frecvenței ν_e.

Raportul ρ dintre frecvențele ν_e pentru două molecule izotopice este

$$\rho = \frac{\nu_e'}{\nu_e} = \sqrt{\frac{M}{M'}}. \qquad (20.121)$$

Notînd masele atomilor din prima moleculă cu M_1 și M_2, iar din cea de-a doua cu M_1' și M_2' și ținînd seama că $M = \dfrac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ și $M' = \dfrac{M_1' M_2'}{M_1' + M_2'}$, obținem formula generală

$$\rho = \sqrt{\frac{M_1 M_2}{M_1' M_2'} \frac{M_1' + M_2'}{M_1 + M_2}}, \qquad (20.122)$$

care, în cazul înlocuirii izotopice a numai unui singur atom ($M_1 = M_1'$), se reduce la formula

$$\rho = \sqrt{\frac{M_2}{M_2'} \frac{M_1' + M_2'}{M_1 + M_2}}. \qquad (20.123)$$

În conformitate cu (20.123) și (20.122), pentru moleculele HD și D_2 (luînd $M_2' = 2$ pentru HD și $M_1' = M_2' = 2$ pentru D_2 cînd $M_1 = M_2 = 1$ pentru H_2)

$$\rho_{HD} = \frac{\nu^{(HD)}}{\nu^{(H_2)}} = \sqrt{\frac{3}{4}} = 0{,}865\,; \quad \rho_{D_2} = \frac{\nu^{(D_2)}}{\nu^{(H_2)}} = \sqrt{\frac{1}{2}} = 0{,}707. \qquad (20.124)$$

Pentru moleculele hidrurilor de tipul XH, înlocuirea atomului H prin atomul D, în conformitate cu (20.123), dă ($M_1 = M_X$, $M_2 = 1$, $M_2' = 2$)

$$\rho = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{M_X + 2}{M_X + 1}}, \qquad (20.125)$$

unde M_X este masa atomului X. De exemplu, pentru moleculele HCl^{35} și DCl^{35} obținem $\rho = \sqrt{\dfrac{1}{2}\dfrac{37}{36}} = 0{,}717$, o mărime apropiată de valoarea-limită $\rho = \sqrt{\dfrac{1}{2}} = 0{,}707$ spre care tinde ρ o dată cu creșterea lui M_X. Acest rezultat este explicabil, deoarece pentru o masă mare a atomului X în comparație cu atomul de hidrogen, practic vorbind, vibrează numai ultimul *.

În cazul în care masele izotopilor, spre deosebire de cazul hidrogenului, diferă puțin unele de altele, modificarea frecvențelor vibrațiilor este neînsemnată, cu alte cuvinte ρ diferă puțin de unitate. În acest caz, luînd $M_1' = M_1 + \Delta_1$, $M_2' = M_2 + \Delta_2$, obținem aproximativ în conformitate cu (20.122)

$$\rho = \sqrt{\frac{M_1 M_2}{(M_1 + \Delta_1)(M_2 + \Delta_2)} \frac{M_1 + M_2 + \Delta_1 + \Delta_2}{M_1 + M_2}} \approx$$

$$\approx 1 - \frac{\Delta_1}{2M_1} - \frac{\Delta_2}{2M_2} + \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2(M_1 + M_2)}, \qquad (20.126)$$

adică variația relativă a frecvențelor este de ordinul a Δ/M. De exemplu, pentru moleculele $Cl^{35}\,Cl^{37}$ și $Cl^{37}\,Cl^{37}$, raportul dintre frecvențele vibrațiilor lor și frecvența vibrațiilor moleculei $Cl^{35}\,Cl^{35}$ este $1 - \dfrac{2}{70} + \dfrac{2}{140} = 1 - \dfrac{1}{70}$ și $1 - \dfrac{4}{70} + \dfrac{4}{140} = 1 - \dfrac{1}{35}$, adică aceste frecvențe diferă între ele cu $\dfrac{1}{70} = 1{,}4\%$. Cînd se fac calcule mai riguroase ale efectului izotopic, trebuie utilizate valori mai exacte ale maselor atomice (în particular $M_H = 1{,}008$

* Într-adevăr, în cazul a două particule care se mișcă în jurul unui centru de masă comun (problema celor două corpuri), distanțele lor R_1 și R_2 față de centru se găsesc în raportul $\dfrac{R_1}{R_2} = \dfrac{M_2}{M_1}$ și în același raport se găsesc și vitezele lor v_1 și v_2, adică pentru $M_2 \ll M_1$, $v_2 \gg v_1$.

și $M_D = 2{,}014$) și ținut seama de dependența de masă a celui de-al doilea termen din formula (20.120), dependență care este alta decît dependența de masă a primului termen. Constanta x_e este proporțională cu $1/\sqrt{M}$, iar produsul $\nu_e x_e$ este proporțional cu $1/M$:

$$x_e \sim \frac{1}{\sqrt{M}}, \quad \nu_e x_e \sim \frac{1}{M}. \tag{20.127}$$

Acest rezultat poate fi obținut din formula (20.79) dacă se ține seama de faptul că, în conformitate cu (20.31), amplitudinea de zero a vibrațiilor Q_0 este invers proporțională cu $\sqrt[4]{M}$; ambii termeni din paranteze (20.79) sînt invers proporționali cu masa. Același rezultat se obține și din formula (20.87): $\nu_e^2 \sim \frac{1}{M}$, iar D nu depinde de masă.

Luarea în considerare a dependenței (20.127) a mărimilor x_e și $\nu_e x_e$ de masă este mai importantă la compararea vibrațiilor moleculelor care conțin hidrogen și deuteriu, deoarece anarmonicitatea se resimte cel mai mult asupra vibrațiilor unor asemenea molecule.

Pentru frecvența fundamentală a vibrațiilor moleculei (frecvențele tranziției 0—1), determinată cu ajutorul formulei (20.117), și ținînd seama de dependența constantelor ν_e și x_e de masă, obținem

$$\nu_{0,1} = \nu_e (1 - 2x_e) = 2\pi \sqrt{\frac{k}{M}} \left(1 - \frac{2A}{\sqrt{M}}\right), \tag{20.128}$$

unde, în conformitate cu (20.127), s-a introdus constanta $A = x_e \sqrt{M}$. Dat fiind că $2x_e = \frac{2A}{\sqrt{M}}$ este mic, (20.128) se poate scrie aproximativ sub forma

$$\nu_{0,1} \approx 2\pi \sqrt{\frac{k}{M\left(1 + \frac{4A}{\sqrt{M}}\right)}} = 2\pi \sqrt{\frac{k}{M'}}, \tag{20.129}$$

unde

$$M' = M\left(1 + \frac{4A}{\sqrt{M}}\right) \tag{20.130}$$

este masa efectivă. Cu alte cuvinte, putem considera, ca și înainte, vibrațiile ca fiind armonice, ținînd seama în mod aproximativ de anarmonicitate prin introducerea masei efective, sau, așa cum se obișnuiește să se spună, a *masei spectroscopice* (20.130). Metoda maselor spectroscopice [311] se constată a fi utilă la analiza vibrațiilor moleculelor poliatomice care conțin legături C — H și C — D sau legături dintre alți atomi grei și atomi de H și D (vezi mai jos § 21.7, p. 762).

Trebuie menționat că, în cazul moleculelor formate din doi atomi identici, substituția izotopică poate conduce la apariția spectrelor infraroșii de absorbție și emisie la molecule avînd o simetrie $D_{\infty h}$ și lipsite de moment de dipol (vezi § 18.6, p. 629, de asemenea și începutul acestui paragraf). Dacă molecula este alcătuită din atomi izotopici cu mase diferite, cum ar

fi, de exemplu, moleculele HD, $Cl^{35}Cl^{37}$ ș.a.m.d., vibrația se face într-un mod asimetric (vezi fig. 20.12 *) și ia naștere un moment de dipol variabil care condiționează o probabilitate a tranzițiilor de dipol diferită de zero. Simetria moleculei este perturbată de vibrațiile care nu mai sînt total simetrice. Numai în cazul unor nuclee identice molecula biatomică își păstrează simetria sa $D_{\infty h}$ în timpul vibrațiilor. În cazul unor nuclee diferite, molecula în vibrație se bucură de o simetrie $C_{\infty v}$. Intensitatea spectrelor infraroșii ale unei asemenea molecule este cu atît mai mare, cu cît asimetria vibrațiilor este mai pronunțată și, prin urmare, crește o dată cu creșterea diferenței relative dintre masele atomilor izotopici.



Fig. 20.12. — Oscilația asimetrică pentru o moleculă izotopică.

§ 20.7. STRUCTURA DE ROTAȚIE A BANDELOR DE VIBRAȚIE-ROTAȚIE

Structura de rotație a bandelor de vibrație-rotație este determinată de ultimii doi termeni din formula (20.113). Vom scrie această formulă sub forma

$$E' - E'' = \nu_{00} + B'J'(J' + 1) - B''J''(J'' + 1), \tag{20.131}$$

unde ν_{00} este frecvența liniei de zero, adică frecvența tranziției de vibrație pură.

Deosebirea principală față de cazul spectrelor de rotație pură, cînd tranzițiile posibile sînt determinate și de diferențe de tipul $B'J'(J' + 1) - B''J''(J'' + 1)$ (vezi (19.27) și (19.36)), constă în aceea că B' și B'' din formula (20.131) corespund unor stări de vibrație diferite, în timp ce în cazul spectrelor de rotație pură ele aparțin aceleiași stări de vibrație. În ultimul caz, diferența dintre B' și B'' este determinată numai de existența întinderii centrifugale și în cazul unor nivele de rotație nu prea înalte este mică. Deosebirea dintre B' și B'' în formula (20.131), determinată de dependența (20.111) a constantei de rotație de numărul cuantic de vibrație, este mai importantă **.

Pentru tranzițiile de vibrație-rotație date de formula (20.131), spre deosebire de tranzițiile de rotație pură, trebuie considerate nu numai valorile pozitive $\Delta J = J' - J''$, ci și valorile negative ale acestei diferențe, cum și valorile nule (ultimele, e drept, nu în toate cazurile). Pentru tranzițiile de rotație pură, nivelul situat mai sus are totdeauna o valoare J mai

* Acest desen corespunde cazului moleculei HD, pentru care $M_2 = 2M_1$ și $q_2 = -\frac{1}{2} q_1$, unde q_1 și q_2 reprezintă deplasările atomilor H și D.

** Această deosebire este și mai importantă pentru structura de rotație a bandelor electronice de vibrație (vezi p. 905) cînd poate fi aplicată și formula (20.131), numai că ν_{00} dă frecvența tranziției electronice de vibrație, iar B' și B'' corespund la diverse stări electronice. Formulele date în acest paragraf rămîn valabile și în acest caz, fapt care va fi utilizat mai departe.

mare (în cazul spectrelor de absorbție și emisie $J' - J'' = 1$, iar în cazul spectrelor Raman $J'-J''= 2$). Pentru tranzițiile de vibrație-rotație, nivelele stării de vibrație superioară se găsesc deasupra nivelelor de rotație ale stării de vibrație inferioară, chiar atunci cînd J' este mult mai mic decît J''.

Unei valori date ΔJ a diferenței $J' - J''$ îi corespund o serie de tranziții care diferă prin valorile lui J'' (prin urmare și prin valorile $J' = J'' + \Delta J$). Ansamblul liniilor care se obțin în cazul unor asemenea tranziții se numește de obicei *ramură* a bandei respective. Aceste ramuri se notează în felul următor:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{tranziția } \Delta J = J' - J'' = +2 & \text{ramura } S, \\ \text{tranziția } \Delta J = J' - J'' = +1 & \text{ramura } R, \\ \text{tranziția } \Delta J = J' - J'' = \ \ 0 & \text{ramura } Q, \\ \text{tranziția } \Delta J = J' - J'' = -1 & \text{ramura } P, \\ \text{tranziția } \Delta J = J' - J'' = -2 & \text{ramura } O. \end{array}\right\} \quad (20.132)$$

În domeniul infraroșu, pentru bandele de vibrație-rotație obișnuite de absorbție și emisie corespunzătoare radiației de dipol a moleculelor cu un moment de dipol diferit de zero, pentru numărul cuantic de rotație are loc regula de selecție

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1. \qquad (20.133)$$

Această regulă de selecție se referă la molecule care în stare electronică normală nu au un moment mecanic electronic. Majoritatea moleculelor biatomice stabile îndeplinesc această condiție *. În cazul unor asemenea molecule, bandele de vibrație-rotație sînt alcătuite dintr-o ramură R, adică dintr-un ansamblu de linii pentru care $\Delta J = J' - J'' = +1$, și dintr-o ramură P, adică un ansamblu de linii pentru care $\Delta J = J' - J''= -1$.

Schema tranzițiilor care dau o bandă de vibrație-rotație este arătată în figura 20.13. Tranzițiile corespunzătoare ramurii R cu $\Delta J=+1$ dau frecvențele $\nu > \nu_{00}$, tranzițiile ramurii P cu $\Delta J = -1$ dau frecvențe $\nu < \nu_{00}$.

Formulele corespunzătoare pentru frecvențele tranzițiilor se obțin cu ușurință din (20.131).

Pentru ramura R $(J' - J'' = +1)$ avem

$$\nu_{J'} = \nu_{00} + B' J' (J' + 1) - B'' (J' - 1) J' = \nu_{00} + (B' + B'') J' + (B' - B'') J'^2, \qquad (20.134)$$

dacă-l exprimăm pe J'' prin J', și

$$\nu_{J''} = \nu_{00} + B' (J'' + 1) (J'' + 2) - B'' J'' (J'' + 1) = \nu_{00} + (B' + B'') (J'' + 1) - (B' - B'') (J'' + 1)^2 = \nu_{00} + 2B' + (3B' - B'') J'' + (B' - B'') J''^2, \qquad (20.135)$$

dacă-l exprimăm pe J' prin J''.

* Amănunte în legătură cu faptul care molecule nu au în starea electronică normală un moment electronic, vezi în § 24.8 și § 24.9.

Formula (20.134) sau (20.135) dă o serie de linii cu $\nu > \nu_{00}$, care, pentru $B' = B''$, ar fi fost echidistante, dar din cauza prezenței unui termen pătratic cu $B' < B''$, ceea ce, de regulă, are loc pentru bande de vibrație-rotație (vezi (20.111), $v' > v''$) se apropie (pentru $B' > B''$ ele s-ar fi rărit).

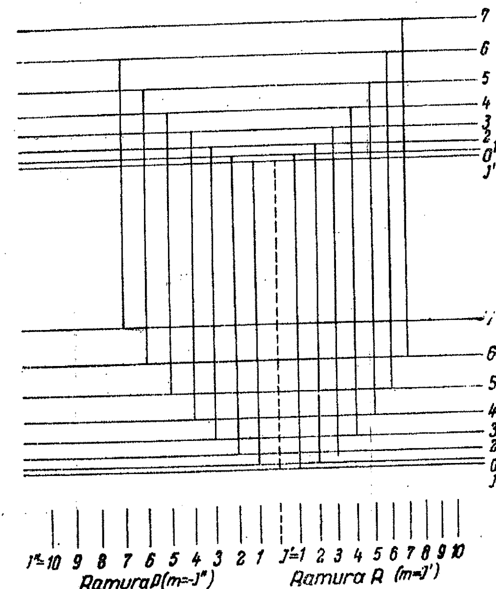


Fig. 20.13. — Schema tranzițiilor pentru o bandă de vibrație-rotație.

Pentru ramura P $(J' - J'' = -1)$ avem

$$\nu_{J''} = \nu_{00} + B' (J'' - 1) J'' - B'' J'' (J'' + 1) = \nu_{00} - (B' + B'') J'' + (B' - B'') J''^2, \qquad (20.136)$$

dacă-l exprimăm pe J' prin J'', și

$$\nu_{J'} = \nu_{00} + B' J' (J' + 1) - B'' (J' + 1) (J' + 2) = \nu_{00} - (B' + B'') (J' + 1) + (B' - B'') (J' + 1)^2 = \nu_{00} - 2B'' - (3B'' - B') J' + (B' - B'') J'^2, \qquad (20.137)$$

dacă-l exprimăm pe J'' prin J'.

Formula (20.136) sau (20.137) dă o serie de linii cu $\nu < \nu_{00}$, care pentru $B' = B''$ ar fi fost și ele echidistante, însă, din cauza existenței termenului pătratic cu $B' < B''$, se răresc (pentru $B' > B''$ ele s-ar fi apropiat).

Trebuie atras atenția asupra asemănării dintre formula (20.134), în care J' ia valorile 1, 2, 3, ..., și (20.136), în care J'' ia aceleași valori. Deosebirea dintre aceste formule constă numai în semnul termenului liniar. Dacă în (20.134) luăm $J' = m$, unde $m = 1, 2, 3, \ldots$, iar în (20.136) luăm $J'' = -m$, unde $m = -1, -2, -3, \ldots$, ambele formule devin identice, ele putîndu-se scrie sub forma

$$\nu_m = \nu_{00} + (B' + B'')\, m + (B' - B'')\, m^2, \tag{20.138}$$

unde

$$\left.\begin{aligned} m &= 1, 2, 3, \ldots \text{ pentru ramura } R, \\ m &= -1, -2, -3, \ldots \text{ pentru ramura } P. \end{aligned}\right\} \tag{20.139}$$

După semnul lui m, ramura R se denumește de multe ori *ramură pozitivă*, iar ramura P *ramură negativă*.

Linia de zero (care lipsește din spectru) corespunde la $m = 0$. Pentru $B' = B'' = B$, formula (20.138) se simplifică și mai mult, căpătînd forma

$$\nu_m = \nu_{00} + 2Bm. \tag{20.140}$$

Expresia (20.140) dă linii echidistante, așezate simetric față de linia de zero ν_{00}.

Aplicînd formula (20.138), trebuie evident ținut minte că $m > 0$ corespunde valorii numărului cuantic $J = J'$ pentru nivelul de vibrație superior, iar $m < 0$ valorii numărului cuantic $J = J''$ pentru cel inferior, așa încît simetria formulei (20.138) nu este totală.

Dacă în afară de tranzițiile $\Delta J = \pm 1$ sînt permise și tranzițiile $\Delta J = 0$, ceea ce are loc în cazul spectrelor de absorbție și emisie ale moleculelor biatomice pentru care momentul cinetic electronic nu este nul, atunci, în afară de ramurile R și P, apare și ramura Q, *ramura de zero* ($\Delta J = 0$).

Pentru ramura Q, în conformitate cu (20.133), obținem ($J' = J'' = J$)

$$\nu_J = \nu_{00} + (B' - B'')\, J\, (J + 1). \tag{20.141}$$

Din cauza micimii lui $B' - B''$ în comparație cu $B' + B''$, liniile ramurii Q sînt așezate destul de strîns și, în cazul unei dispersii mici a aparatului spectral, se contopesc într-o bandă îngustă.

Pentru spectrele Raman are loc regula de selecție

$$\Delta J = 0, \pm 2. \tag{20.142}$$

În afară de ramura Q (20.141), alcătuită din linii așezate aproape una de alta, se obțin și ramurile S și O. Analog formulelor (20.134) — (20.137), pentru ramura S ($\Delta J = J' - J'' = +2$) avem

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_{00} - 2B'' + (B' + 3B'')\, J' + (B' - B'')\, J'^2 = \\ &= \nu_{00} + 6B' + (5B' - B'')\, J'' + (B' - B'')\, J''^2 \end{aligned} \tag{20.143}$$

și pentru ramura O ($\Delta J = J' - J'' = -2$)

$$\begin{aligned} E &= \nu_{00} + 2B' - (3B' + B'')\, J'' + (B' - B'')\, J''^2 = \\ &= \nu_{00} - 6B - (5B'' - B')\, J' + (B' - B'')\, J'^2. \end{aligned} \tag{20.144}$$

Se obțin ansambluri de linii depărtate între ele cu intervale apropiate de $4B$ $\left(\text{unde } B = \dfrac{B' + B''}{2}\right)$*.

De regulă, în spectrele Raman se observă ramura Q sub forma nerezolvată și de aceea sub forma unei linii intense, iar ramurile S și O lipsesc din cauza intensității mici a liniilor componente ale acestor ramuri.

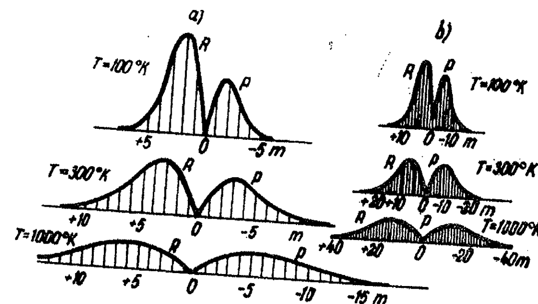


Fig. 20.14. — Distribuția intensităților într-o bandă de vibrație-rotație: a — pentru $B = 10{,}44\ \text{cm}^{-1}$ (HCl); b — pentru $B = 2\ \text{cm}^{-1}$.

În cazul bandelor de absorbție de vibrație, în infraroșu un rol substanțial îl joacă distribuția intensităților în interiorul bandelor, între liniile de rotație. Intensitățile sînt aproximativ proporționale cu populațiile nivelelor de rotație pentru nivelul de rotație inferior, inițial pentru absorbție, nivele descrise de formula (19.32). Avem

$$I_{abs} = c\,(2J'' + 1)\; e^{-\frac{E_{J''}}{kT}} = c\,(2J'' + 1)\; e^{-\frac{B'' J'' (J''+1)}{kT}}, \tag{20.145}$$

unde c este o constantă. În cazul unor J'' mici ($B''J''(J''+1) \ll kT$), populația $n_{J''}$ crește pe seama factorului $2J'' + 1$, care determină ponderea statistică a nivelelor de rotație, iar după aceea, în cazul unor J'' mari ($B''J''(J''+1) \gg kT$), descrește rapid, din cauza factorului exponențial. Pentru valori intermediare, populația atinge un maxim și în ambele ramuri ale bandei de absorbție (ramură R și ramură P) cele mai intense apar liniile corespunzătoare acestor valori ale lui J''. Se obține astfel, din cauza asimetriei din schema tranzițiilor (vezi fig. 20.11), un tablou de distribuție parțial simetric al intensităților în bande, reprezentat în figura 20.14 **; distanța dintre maxime crește proporțional cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute

$$\Delta\nu \sim \sqrt{T}. \tag{20.146}$$

* Pentru $B' \approx B''$, $B' + 3B'' \approx 3B' + B'' \approx 2B' + 2B'' = 4B$.

** Intensitățile au fost calculate pe baza unei formule mai riguroase, obținută din (20.145) prin înlocuirea factorului $2J'' + 1$ prin factorul $J' + J'' + 1$ (vezi [46], p. 93).

46 — c. 168

În cazul unei dispersii mici, liniile de rotație se contopesc și formează un dublet (dubletul lui Bjerrum [301]). Din distanța $\Delta\nu$ dintre maxime (pentru o bandă nerezolvată) poate fi găsită valoarea aproximativă a constantei de rotație B.

Poziția maximului de intensitate, ca funcție de J'', se găsește cu ușurință prin diferențierea expresiei (20.145), pe care o vom scrie aproximativ sub forma (omițînd semnele prim și secund)

$$I_{abs} = 2cJe^{-\frac{BJ^2}{kT}}. \qquad (20.147)$$

Avem

$$\frac{dI_{abs}}{dJ} = 2ce^{-\frac{BJ^2}{kT}} - 4c\frac{BJ^2}{kT}e^{-\frac{BJ^2}{kT}}. \qquad (20.148)$$

Egalînd această expresie cu zero, găsim relația

$$E_{J_{max}} = BJ_{max}^2 = \frac{1}{2}kT, \qquad (20.149)$$

adică maximele intensităților corespund valorii energiei de rotație egale cu $\frac{1}{2}kT$. Distanța $\Delta\nu/2$ dintre maxime și linia de zero (vezi fig. 20.14), în conformitate cu (20.140), este

$$\frac{\Delta\nu}{2} = 2BJ_{max}. \qquad (20.150)$$

Folosind valoarea J_{max} din (20.149), găsim

$$\Delta\nu = 4B\sqrt{\frac{kT}{2B}} = 2\sqrt{2BkT}, \qquad (20.151)$$

adică obținem formula (20.146).

Invers, valoarea lui B este

$$B = \frac{(\Delta\nu)^2}{8kT} = \frac{1}{8}\Delta\nu\frac{\Delta\nu}{kT}, \qquad (20.152)$$

ceea ce și permite determinarea lui B cu ajutorul distanței dintre maxime în cazul unei bande nerezolvate.

21

Vibrațiile moleculelor poliatomice

§ 21.1. CARACTERISTICILE GENERALE ALE VIBRAȚIILOR NORMALE ALE MOLECULELOR POLIATOMICE

Spre deosebire de moleculele biatomice, care au un singur grad de libertate, moleculele poliatomice, fiind formate din mai mult de doi atomi, au cel puțin trei grade de libertate de vibrație. Singur acest fapt determină complexitatea mișcării de vibrație a unor asemenea molecule. O dată cu creșterea numărului atomilor din moleculă, crește N și de asemenea numărul gradelor de libertate de vibrație, egal cu $r = 3N - 6$ în cazul general al moleculelor neliniare și $r = 3N - 5$ în cazul particular al moleculelor liniare (vezi cap. 17, p. 570); în mod corespunzător se complică vibrațiile moleculelor și spectrele lor de vibrație.

Analog vibrațiilor moleculei biatomice, vibrațiile unei molecule poliatomice, în cazul unor amplitudini mici, sînt armonici. După cum se știe, pentru un sistem cu r grade de libertate, care efectuează vibrații mici în jurul pozițiilor de echilibru, se obțin r *vibrații normale*. Fiecare vibrație normală se face cu o anumită frecvență ν_i ($i = 1, 2, 3, \ldots r$). Starea de vibrație a unui sistem de particule, cum este molecula, se caracterizează în conformitate cu numărul gradelor de libertate de vibrație r, prin coordonate de vibrație independente x_α, care determină deplasările particulelor din pozițiile de echilibru: în cazul unei anumite vibrații normale cu o frecvență ν_i, aceste coordonate variază după legea

$$x_\lambda^{(i)} = x_{\lambda_0}^{(i)} \sin 2\pi\, \nu_i\, t \; (\lambda = 1, 2, \ldots, r; \quad i = 1, 2, \ldots, r). \qquad (21.1)$$

Aici $x_{\lambda_0}^{(i)}$ este amplitudinea cu care coordonata x_λ variază în cazul vibrației normale a i-a și, în general, vorbind, la fiecare vibrație normală participă toate particulele. Relația dintre amplitudini pentru o vibrație normală dată determină *forma* acesteia.

Drept cel mai simplu exemplu de vibrații normale pot servi vibrațiile liniare simetrice și antisimetrice ale moleculei CO_2, moleculă triatomică liniară simetrică, în care atomii de oxigen, în cazul configurației de echilibru, sînt așezați la distanțe egale față de atomul de carbon (fig. 21.1 *a*).

Luînd

$$\rho_1 = \rho_0 + q_1, \quad \rho_2 = \rho_0 + q_2 \qquad (21.2)$$

unde q_1 și q_2 sînt variațiile lungimilor legăturilor C—O, pentru vibrația simetrică care se efectuează cu o anumită frecvență ($\nu_s = 1337\ \text{cm}^{-1}$ *) avem

$$q_1^{(s)} = q_{10}^{(s)} \sin 2\pi\nu_s t, \quad q_2^{(s)} = q_{20}^{(s)} \sin 2\pi\nu_s t \quad (q_{10}^{(\lambda)} = q_{20}^{(\lambda)} = q_0^{(s)}). \qquad (21.3)$$

Cu ocazia acestei vibrații, $q_1^{(s)} = q_2^{(s)}$ și $\rho_1 = \rho_2$, adică ambele legături se lungesc simultan și se scurtează simultan. Forma vibrațiilor este determinată de faptul că amplitudinile $q_{10}^{(s)}$ și $q_{20}^{(s)}$ cu care variază ambele legături și fazele vibrațiilor sînt aceleași.

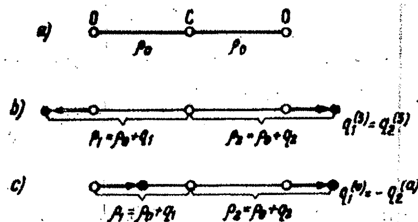


Fig. 21.1. — Oscilațiile liniare ale moleculei CO_2: *a* — configurația de echilibru; *b* — oscilația simetrică; *c* — oscilația antisimetrică.

Pentru vibrația antisimetrică, care se face cu o altă frecvență ($\nu_a = 2\,350\ \text{cm}^{-1}$), avem

$$q_1^{(a)} = q_{10}^{(a)} \sin 2\pi\,\nu_a t, \quad q_2^{(a)} = q_{20}^{(a)} \sin 2\pi\,\nu_a t \quad (q_{10}^{(a)} = -q_{20}^{(a)} = q_0^{(a)}). \qquad (21.4)$$

În cazul acestei vibrații, $q_1^{(a)} = -q_2^{(a)}$ și $\rho_1 \neq \rho_2$; în timp ce una dintre legături se lungește, cealaltă se scurtează și invers. Forma vibrațiilor este determinată de faptul că amplitudinile $q_{10}^{(a)}$ și $q_{20}^{(a)}$ cu care variază ambele legături sînt, ca și înainte, egale în mărime, însă fazele vibrațiilor acestor legături sînt opuse.

Vibrațiile normale simetrice și antisimetrice ale molecului CO_2 sînt analoge vibrațiilor normale ale unui sistem format din două pendule identice legate între ele, deseori utilizat drept cel mai simplu exemplu de vibrații legate ale unui sistem cu două grade de libertate **.

Legătura dintre pendule se poate realiza, de exemplu, așa cum se arată în figura 21.2 *a* și *b*, prin intermediul firului *AB* care trece prin punctele *C* și *D* în care sînt prinse pendulele, sau, așa cum se arată în figura 21.2 *c* și *d*, cu ajutorul unui resort.

* Valoarea medie a două frecvențe $\nu_{s1} = 1\,286\ \text{cm}^{-1}$ și $\nu_{s2} = 1\,388\ \text{cm}^{-1}$ observate în realitate; vezi mai jos p. 830.

** Vibrațiilor liniare ale moleculei CO_2 le corespund două grade de libertate din cele $r = 3N - 5 = 4$ grade de libertate de vibrație. Celelalte două grade de libertate corespund vibrațiilor de deformație, perpendiculare pe axa moleculei (vezi § 21,2, p. 728).

Ecuațiile de mișcare ale unui sistem format din asemenea pendule, în cazul unor unghiuri mici de deviere α_1 și α_2 față de poziția de echilibru, pot fi scrise sub forma

$$\ddot{\alpha}_1 = \frac{d^2 \alpha_1}{dt^2} = -\beta\alpha_1 + \gamma\alpha_2,$$
$$\ddot{\alpha}_2 = \frac{d^2 \alpha_2}{dt^2} = -\beta\alpha_2 + \gamma\alpha_1, \qquad (21.5)$$

unde β determină accelerația unghiulară a pendulului dat în cazul devierii lui față de poziția

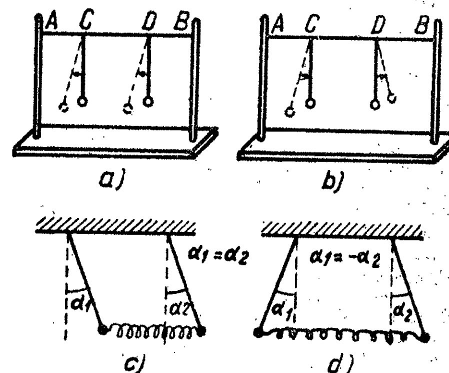


Fig. 21.2. — Oscilațiile unor pendule legate: *a* și *b* — oscilațiile simetrice și antisimetrice ale unor pendule legate cu un fir; *c* și *d* — oscilațiile simetrice și antisimetrice ale unor pendule legate printr-un arc.

de echilibru, iar γ este un coeficient de legătură care determină accelerația unghiulară a unuia dintre pendule în cazul devierii celuilalt *.

Ecuațiile (21.5) trebuie rezolvate concomitent. Soluția se caută sub forma generală

$$\alpha_1 = \alpha_{10} \sin \omega t, \quad \alpha_2 = \alpha_{20} \sin \omega t. \qquad (21.6)$$

Introducerea lui (21.6) în (21.5) conduce la un sistem de ecuații lineare omogene

$$\left.\begin{aligned} (\beta - \omega^2)\,\alpha_{10} - \gamma\alpha_{20} &= 0, \\ -\gamma\alpha_{10} + (\beta - \omega^2)\,\alpha_{20} &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (21.7)$$

a căror condiție de compatibilitate constă în egalitatea cu zero a determinantului

$$\begin{vmatrix} \beta - \omega^2 & -\gamma \\ -\gamma & \beta - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \qquad (21.8)$$

sau

$$(\beta - \omega^2)^2 - \gamma^2 = (\beta - \omega^2 - \gamma)(\beta - \omega^2 + \gamma) = 0. \qquad (21.9)$$

* De exemplu, în figura 21.2 *c*, *d*, $\beta = \beta_0 + \gamma$, unde β_0 determină accelerația pendulului dat în cazul lipsei resortului (vezi, de exemplu [127], p. 441).

De aici obținem două frecvențe pentru vibrațiile normale

$$4\pi^2\nu_s^2 = \omega_s^2 = \beta - \gamma, \quad 4\pi^2\nu_a^2 = \omega_a^2 = \beta + \gamma. \tag{21.10}$$

Vibrația normală simetrică ($\alpha_1^{(s)} = \alpha_2^{(s)}$) cu frecvența $\nu_s = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\beta - \gamma}$, care se obține prin introducerea lui ω_s^2 în (21.7),

$$\alpha_1^{(s)} = \alpha_{10}^{(s)} \sin 2\pi\nu_s t, \quad \alpha_2^{(s)} = \alpha_{20}^{(s)} \sin 2\pi\nu_s t \quad (\alpha_{10}^{(s)} = \alpha_{20}^{(s)} = \alpha_0^{(s)}), \tag{21.11}$$

este analogă cu vibrația simetrică (21.3) a moleculei CO_2 (vezi fig. 21.2 *a*, *c* și 21.1 *b*).

Vibrația normală antisimetrică ($\alpha_1^{(a)} = -\alpha_2^{(a)}$) cu frecvența $\nu_a = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\beta + \gamma}$, care se obține prin introducerea lui ω_a^2 în (21.7),

$$\alpha_1^{(a)} = \alpha_{10}^{(a)} \sin 2\pi\nu_a t, \quad \alpha_2^{(a)} = \alpha_{20}^{(a)} \sin 2\pi\nu_a t \quad (\alpha_{10}^{(a)} = -\alpha_{20}^{(a)} = \alpha_0^{(a)}), \tag{21.12}$$

este analogă vibrației antisimetrice a moleculei CO_2 (vezi fig. 21.2 *b*, *d* și 21.1 *c*).

Menționăm că, în cazul unui sistem de pendule legate, vibrațiile normale (21.11) și (21.12) se obțin numai în cazul unor condiții inițiale bine determinate, în particular dacă pentru $t = 0$ ambele pendule sînt deviate la fel ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_0^{(s)}$, ceea ce dă vibrația (21.11)), sau invers ($\alpha_1 = -\alpha_2 = \alpha_0^{(a)}$, ceea ce dă vibrația (21.12)). În cazul unor condiții inițiale arbitrare se obține o mișcare complicată, care reprezintă o suprapunere între cele două vibrații normale, suprapunere în care amplitudinile vibrațiilor pendulelor variază periodic și se produce un schimb de energie între pendule. Anumitei vibrații normale a sistemului de pendule îi corespunde excitarea unei anumite vibrații normale a moleculei. Mișcării complicate a sistemului de pendule care se obține în cazul suprapunerii unei serii de vibrații normale ale acestui sistem îi corespunde excitarea simultană a unei serii de vibrații normale ale moleculei.

Pentru caracterizarea completă a celor r vibrații normale ale moleculei trebuie cunoscute frecvențele acestor vibrații și formele vibrațiilor corespunzătoare acestor frecvențe. În aproximația considerată a unor vibrații mici și care are o largă aplicabilitate, energia se cuantifică separat pentru fiecare vibrație normală, ea fiind egală cu

$$E_{v_i} = \nu_i\left(v_i + \frac{1}{2}\right), \tag{21.13}$$

unde ν_i este frecvența vibrației normale date, iar v_i numărul cuantic de vibrație corespunzător; după cum se vede, avem o perfectă analogie cu cuantificarea micilor oscilații ale unei molecule biatomice, descrise de formula (20.18) *. Energia totală de vibrație este

$$E_{v_1, v_2, \ldots, v_r} = \sum_{i=1}^{r} \nu_i\left(v_i + \frac{1}{2}\right), \tag{21.14}$$

iar energia de zero corespunzătoare a vibrațiilor

$$E_0 = E_{0, 0, \ldots, 0} = \sum_{i=1}^{r} \frac{1}{2}\nu_i. \tag{21.15}$$

* Ca și în (20.66), omitem factorul h.

Stările de vibrație excitate cele mai simple ale moleculei se obțin cînd $v_j = 1$, iar $v_i = 0$ $(i \neq j)$. Energia unei asemenea stări este

$$E_{0, 0, \ldots 1, \ldots, 0} = \sum_{i=1}^{r} \frac{1}{2}\nu_i + \nu_j = E_0 + \nu_j. \tag{21.16}$$

În acest caz se spune de multe ori că este excitată o cuantă a vibrației normale j. Cu ocazia tranziției între nivelele de energie (21.16) și (21.15) se emite sau se absoarbe un foton de frecvență ν_j (dacă nu se ține seama de variația mică, simultană, posibilă a energiei de rotație).

Ansamblul de frecvențe ν_i ale tranzițiilor de vibrație $v_i = 0 \to v_i = 1$ $(i = 1, 2, \ldots, r)$ este o caracteristică fundamentală a vibrațiilor normale, efectuate de o moleculă poliatomică.

La început vom analiza aspectele calitative ale clasificării vibrațiilor normale ale moleculelor după forma lor (§ 21.2) și alegerea rațională a coordonatelor de vibrație (§ 21.3) și numai după aceea ne vom opri asupra teoriei cantitative a vibrațiilor moleculelor poliatomice.

§ 21.2. CLASIFICAREA VIBRAȚIILOR NORMALE ALE MOLECULELOR DUPĂ FORMA LOR

Forma vibrației a i-a date se determină, în conformitate cu (21.1), prin relațiile amplitudinilor $x_{10}^{(i)}, x_{20}^{(i)}, \ldots, x_{r0}^{(i)}$, cu care variază coordonatele de vibrație în timpul vibrației. Dacă drept coordonate de vibrație se aleg variațiile q_λ ale lungimilor legăturilor dintre atomi și variațiile α_μ ale unghiurilor dintre legături, atunci forma fiecărei vibrații se caracterizează prin relațiile dintre amplitudinile q_{λ_0} și α_{μ_0} cu care variază diversele legături și unghiuri.

De exemplu, în cazul moleculei triatomice neliniare H_2O (fig. 21.3), forma vibrațiilor se caracterizează prin raportul amplitudinilor cu care variază cele două legături O—H și unghiul H—O—H. Dacă se ia

$$\rho_1 = \rho_0 + q_1, \quad \rho_2 = \rho_0 + q_2, \quad \varphi = \varphi_0 + \alpha, \tag{21.17}$$

unde q_1, q_2 și α sînt coordonate de vibrație egale cu variațiile lungimilor legăturilor O—H și a unghiului H—O—H (ρ_0 și φ_0 sînt valorile de echilibru ale lungimilor legăturilor O—H și a unghiului H—O—H), atunci forma vibrațiilor se determină prin relația dintre amplitudinile q_{10}, q_{20} și α_0 în cazul vibrației normale date. Una dintre asemenea vibrații este arătată în figura 21.3 *b*; ea constă în variația simultană a lungimilor ambelor legături O—H și a unghiului H—O—H și se caracterizează prin amplitudinile q_{10}, q_{20} (de observat $q_{10} = q_{20}$) și α_0, cu care variază coordonatele q_1, q_2 și α.

În cazul unei molecule mai complicate, situația se prezintă analog. Atunci cînd molecula efectuează vibrații cu o anumită frecvență, la mișcare participă în principiu toți atomii și concomitent variază toate legăturile și toate unghiurile. Aceasta nu înseamnă însă că în cazul *tuturor* vibrațiilor

toți atomii participă substanțial la mișcarea generală și că concomitent se modifică substanțial toate coordonatele de vibrație. Dimpotrivă, de foarte multe ori vibrația are loc, practic vorbind, într-o anumită parte a moleculei, iar în anumite cazuri-limită se reduce în general la o modificare numai a lungimii unei legături sau numai a mărimii unui unghi. Pot exista vibrații în care să fie antrenați toți atomii, însă în acest caz se modifică numai lungi-

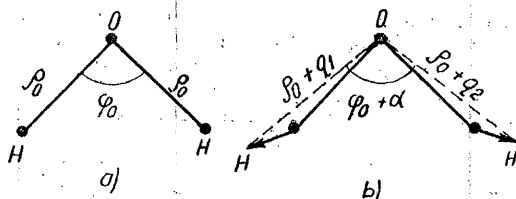


Fig. 21.3 — Forma oscilațiilor moleculei H_2O: *a* — configurația de echilibru; *b* — oscilație total simetrică însoțită de o modificare simultană a lungimilor legăturilor și a unghiului.

mile legăturilor (unghiurile rămînînd neschimbate) sau numai mărimile unghiurilor (lungimile legăturilor rămînînd neschimbate).

Analiza formei vibrațiilor permite efectuarea unei *clasificări a vibrațiilor după forma lor*. În primul rînd, vibrațiile pot fi împărțite în vibrații de valență și de deformație.

Vibrațiile de valență sînt acele vibrații cu ocazia cărora se modifică în special lungimile legăturilor, iar unghiurile dintre legături rămîn aproximativ neschimbate. În felul acesta, pentru vibrațiile de valență avem

$$q_\lambda^{(i)} \neq 0, \quad \alpha_\mu^{(i)} \approx 0. \qquad (21.18)$$

În cazul moleculei de apă, vibrația de valență e acea vibrație pentru care $q_1 \neq 0$, $q_2 \neq 0$, $\alpha \approx 0$.

Un caz-limită este cazul *vibrațiilor de valență pură*, pentru care variațiile unghiurilor dintre legături sînt riguros nule. Asemenea cazuri se realizează pentru unele vibrații moleculare care se bucură de o anumită simetrie. De exemplu, pentru moleculele liniare există vibrații liniare normale în cursul cărora atomii se deplasează de-a lungul axei moleculei. Asemenea vibrații (simetrice și antisimetrice) se realizează la molecula CO_2 (vezi fig. 21.1). Un alt exemplu de vibrații de valență pură îl oferă vibrațiile total simetrice ale moleculei de metan CH_4 (simetria T_d), în cursul cărora toți atomii vibrează concomitent față de atomul central, de-a lungul axelor tetraedrice de ordinul trei (fig. 21.4); toate cele patru legături variază în același mod, iar unghiurile dintre ele rămîn constante (egale cu 109°28′).

Vibrațiile de deformație sînt acele vibrații cu ocazia cărora se modifică în special unghiurile dintre legături, iar lungimile legăturilor rămîn aproximativ neschimbate. În felul acesta, pentru vibrațiile de deformare avem

$$q_\lambda^{(i)} \approx 0, \quad \alpha_\mu^{(i)} \neq 0. \qquad (21.19)$$

Pentru molecula de apă, vibrația de deformație este aceea pentru care $q_1 \approx 0$, $q_2 \approx 0$, $\alpha \neq 0$.

Un caz-limită este cazul *vibrațiilor de deformație pură*, pentru care variațiile lungimilor legăturilor sînt riguros nule. Aceste vibrații, ca și vibrațiile de valență pură, se realizează în cazul moleculelor care se bucură de o anumită simetrie. La molecule liniare, în afară de vibrații liniare există și vibrații în cursul cărora atomii efectuează mișcări perpendiculare față de axa moleculei. Drept exemplu poate servi vibrația moleculei CO_2, în cursul căreia atomul C și atomii O vibrează cu faze opuse perpendicular pe axa moleculei (fig. 21.5). Cu această ocazie variază unghiul dintre legăturile CO, iar lungimile legăturilor, în cazul micilor vibrații, rămîn neschimbate *.

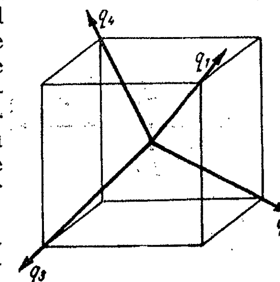


Fig. 21.4. — Oscilația total simetrică a moleculei CH_4.

Vibrația reală a moleculei se poate apropia atît de vibrația de valență, cît și de cea de deformație. Se poate realiza de asemenea cazul intermediar, cînd atît amplitudinile lui $q_{\lambda 0}$ de variație ale lungimilor legăturilor cît și amplitudinile $\alpha_{\mu 0}$ de variație ale unghiurilor au valori apreciabile. De cele mai multe ori se reușește totuși să se împartă aproximativ vibrațiile unei molecule în vibrații de valență și vibrații de deformație.

În afara clasificării vibrațiilor moleculare în vibrații de valență și de deformație, un interes deosebit prezintă clasificarea vibrațiilor după gradul lor de localizare. În afară de vibrațiile întregii molecule, luate ca un tot, pot exista vibrații ale diferitelor părți constituente ale moleculei, cum și vibrații localizate pe anumite legături sau unghiuri.

Un exemplu tipic de vibrații nelocalizate, privind întreaga moleculă (ca un tot), îl oferă vibrațiile lanțului carbonic din moleculele hidrocarburilor, în particular vibrațiile inelului carbonic, care reprezintă un lanț închis (cazul moleculei de benzen).

Drept exemplu de vibrații localizate pe anumite părți ale moleculei pot servi vibrațiile atomilor, în special cele ale atomilor de hidrogen din grupele CH_2 și CH_3 aparținînd moleculelor de hidrocarburi. Un exemplu de vibrații localizate pe anumite legături îl întîlnim la molecule organice, care conțin o singură legătură dublă C = C, legătură ale cărei variații de lungime au loc în mare măsură independent de variațiile altor legături și unghiuri. Localizarea vibrațiilor pe anumite părți ale moleculei sau pe o anumită legătură depinde de relația dintre masele atomilor în vibrație.

* Dacă se notează cu y deplasările perpependiculare pe axa moleculei ale atomilor O față de atomul C, lungimea legăturii C—O este $\rho = \sqrt{\rho_0^2 + y^2} \approx \rho_0\left(1 + \frac{y^2}{2\rho_0^2}\right)$, adică variația lungimii legăturii este un infinit mic de ordinul doi în raport cu y și, în consecință, vibrațiile pot fi considerate ca fiind de deformație pură.

Dacă sînt legați între ei doi atomi de masă diferită, atunci la vibrațiile față de centrul comun de greutate participă în special atomul mai ușor. Această situație are loc în cazul deosebit de important al legăturilor C—H din moleculele organice : masa atomului de hidrogen este de 12 ori mai mică decît masa atomului de carbon. Practic vorbind, atomul de carbon rămîne în repaus, iar vibrațiile sînt efectuate în special de atomul de hidrogen legat de el. În grupările CH, CH_2 și CH_3, vibrațiile de valență ale atomilor de hidrogen față de atomul de carbon sînt vibrații interne ale acestor grupe și influențează în mică măsură legătura dintre atomii de carbon și alți atomi mai grei. Variațiile ultimelor legături se produc în cea mai mare parte independent de variațiile legăturilor C—H din interiorul grupelor care conțin atomi de hidrogen. De exemplu, în molecula de etan (vezi fig. 18.5, p. 602) putem spune că sînt practic independente vibrațiile din interiorul grupelor CH_3 și vibrația grupelor CH_3 legate prin intermediul legăturii C—C una față de cealaltă.

Fig. 21.5. — Oscilația de deformație a moleculei CO_2.

Dacă între ei sînt legați atomi cu o aceeași masă, de exemplu atomi de carbon dintr-un lanț carbonic, la variația lungimii fiecărei legături participă ambii atomi. Iau naștere vibrații care cuprind toți atomii din lanț.

În afară de relațiile dintre masele atomilor în vibrație, un rol important în clasificarea vibrațiilor îl joacă și mărimile relative ale forțelor care iau naștere cu ocazia variației lungimilor diverselor legături și a unghiurilor dintre ele ; mărimea acestor forțe se determină aproximativ cu ajutorul constantelor cvasielastice corespunzătoare.

Pentru o evaluare foarte grosieră a frecvențelor diferitelor vibrații se pot utiliza formule analoge formulelor (20.19) pentru frecvența vibrațiilor armonice ale unei molecule biatomice,

$$\nu_\lambda = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_\lambda}{M_\lambda}}, \qquad (21.20)$$

unde k_λ este o constantă de forță cvasielastică, iar M_λ masa redusă a atomilor care formează legătura în cauză (sau o mărime analogă pentru atomii care formează unghiul în cauză *).

Așa cum rezultă din (21.20), relația dintre frecvențele corespunzătoare diverselor legături și unghiuri depinde de relația dintre constantele

* Pentru unghiul Y—X—Y dintre legăturile X—Y formate de atomul X împreună cu atomii Y, în cazul valorii de echilibru a acestui unghi egale cu 90°, în (21.20) intervine pur și simplu masa redusă $M_X/2$ a celor doi atomi X ; în alte cazuri (pentru $\varphi \neq 90°$, ca și pentru un unghi de tipul Y—X—Z, unde Y și Z sînt atomi diferiți), M_λ se exprimă într-un mod mai complicat, prin intermediul masei atomilor. În același timp, la efectuarea comparației mărimilor ν_λ pentru legături și unghiuri pornind de la valorile corespunzătoare k_λ și M_λ, în locul coordonatelor unghiulare α trebuie luate coordonatele liniare ρ_0^α (ρ_0 este lungimea de echilibru a legăturii), care au dimensiunea unei lungimi.

de forță cum și de relația dintre masele reduse :

$$\frac{\nu_\lambda}{\nu_\mu} = \sqrt{\frac{k_\lambda}{k_\mu}\,\frac{M_\mu}{M_\lambda}}. \qquad (21.21)$$

Variația unghiurilor dintre legături se produce mult mai ușor decît variația lungimilor acestor legături ; constanta de forță k_{def} pentru variația unghiurilor este mică în comparație cu constanta de forță k_{val} corespunzătoare lungimilor legăturilor

$$k_{def} \ll k_{val}. \qquad (21.22)$$

De regulă, k_{def} este cam de zece ori mai mic decît k_{val}. De exemplu, în cazul metanului, constanta $k_\alpha = k_{def}$ corespunzătoare variației unghiurilor H—C—H este aproape de 12 ori mai mică decît constanta $k_q = k_{val}$ corespunzătoare variației lungimilor legăturilor C—H. În molecula de apă, constanta k_{def} pentru variația unghiului H—O—H este de 11 ori mai mică decît constanta k_{val} pentru variația lungimii legăturii O—H. Pentru lanțul carbonic, raportul dintre k_{def} și k_{val} (pentru unghiul C—C—C și legătura C—C) este 1/12*.

În baza relației (21.21), frecvențele vibrațiilor de deformație se constată a fi mult mai mici decît frecvențele vibrațiilor de valență ale legăturilor care formează aceste unghiuri. Pentru $k_{def} = 0{,}1\ k_{val}$ și aceeași valoare a masei reduse**, raportul frecvențelor $\frac{\nu_{def}}{\nu_{val}}$ este aproximativ 1/3. Într-adevăr, frecvențele vibrațiilor de deformație sînt de două-trei ori mai mici decît frecvențele vibrațiilor de valență corespunzătoare.

Pentru molecula H_2O, $\frac{\nu_{def}}{\nu_{val}} \approx 0{,}43$ ($\nu_{def} = 1\,600\ cm^{-1}$, valoarea medie a lui ν_{val} pentru vibrațiile simetrice și antisimetrice este $\frac{3\,650 + 3\,750}{2} = 3\,700\ cm^{-1}$) ; pentru molecula CO_2 acest raport este de 0,50 dacă se ia drept frecvență a vibrațiilor simetrice de valență valoarea $1\,335\ cm^{-1}$ și 0,28 dacă pentru frecvența vibrațiilor de valență antisimetrice se ia valoarea $2\,350\ cm^{-1}$ ($\nu_{def} = 667\ cm^{-1}$).

În cazul important al moleculelor de hidrocarburi, frecvențele vibrațiilor de deformație ale unghiurilor H—C—H, formate de cele două legături C—H, sînt aproximativ de două ori mai mici, iar frecvențele vibrațiilor

* Dacă se ia valoarea constantei k_{def} ținînd seama că, de regulă, valoarea care indică frecvent k_γ (vezi mai jos, p. 848) este calculată nu pentru produsul $\rho_{CC}\,\gamma$, ci pentru produsul $\rho_{CH}\,\gamma$, și de aceea $k_{def} = k_\gamma \left(\frac{\rho_{CH}}{\rho_{CO}}\right)^2 = k_\gamma \left(\frac{1{,}09}{1{,}54}\right)^2 = 0{,}5\ k_\gamma$ $\left(\frac{1}{2} k_\gamma \rho_{CH}^2 \gamma^2 = \frac{1}{2} k_{def} \rho_{CC}^2 \gamma^2\right.$, vezi nota de la p. 846; γ reprezintă variația unghiului C—C—C$\left.\right)$.

** Ceea ce nu este tocmai corect, deoarece pentru vibrațiile de deformație, în cazul general intervine o mărime care poate să difere întrucîtva de masa redusă, vezi tabela 21.1, p. 752.

de deformație ale unghiurilor C—C—H, formate de legătura C—H cu legătura C—C, aproximativ de trei ori mai mici decît frecvențele vibrațiilor de valență C—H. În acest caz este rațional să se distingă două tipuri de vibrații de deformație C—H : interne și externe.

În cazul vibrațiilor de deformație interne, C—H variază unghiurile H—C—H, din interiorul grupei CH_3 (carbonul acestei grupe este legat prin încă o legătură simplă de un alt atom C, vezi fig. 21.6 *a* sau din interiorul grupei CH_2 (carbonul acestei grupe este legat prin încă două legături simple cu doi atomi C sau printr-o legătură dublă cu un singur atom C, vezi fig. 21.6 *b, c*).

În cazul vibrațiilor de deformație externe, C—H variază unghiurile C—C—H sau C=C—H, care determină orientarea întregii grupe CH_3 sau CH_2 în ansamblu față de legăturile C—C sau C=C (fig. 21.6 *d, e, f*). În categoria vibrațiilor de deformație externe trebuie incluse și variațiile unghiurilor C—C—H, C=C—H sau C≡C—H, care determină orientarea legăturii C—H în cazul grupei CH, al cărei carbon este legat cu încă unul, doi sau trei atomi de C (vezi fig. 21.6 *g, h, i*).

Împărțirea vibrațiilor de deformație în interne și externe poate fi făcută și în cazul altor grupe care conțin atomi de hidrogen, de exemplu în cazul grupelor NH_2.

La compararea frecvențelor diverselor vibrații de deformație sau de valență, rolul principal îl joacă deosebirea dintre masele atomilor și un rol mai puțin important, deosebirea dintre constantele de forță.

Masa mică a atomilor de hidrogen duce la aceea că frecvențele vibrațiilor de valență ale legăturilor C—H, O—H, N—H sînt de 3 000—3 500 cm^{-1}. Frecvențele vibrațiilor legăturilor simple C—C sînt de aproximativ 1 000 cm^{-1}. Acest lucru este în acord cu faptul că masa redusă a legăturilor C—C este mult mai mare decît masa redusă a legăturilor C—H. În cazul legăturilor care conțin atomi grei, frecvențele vibrațiilor sînt și mai mici. De exemplu, frecvența vibrației legăturii C—Cl este de 700 cm^{-1}, iar cea a vibrației C—J aproximativ de 500 cm^{-1}.

Relații analoge se obțin și pentru vibrațiile de deformație. În timp ce frecvențele de variație ale unghiurilor H—C—H sînt de aproximativ 1 400 cm^{-1}, frecvențele de variație ale unghiurilor C—C—C sînt de ordinul 300—400 cm^{-1}, adică aproximativ de trei ori mai mici. Această situație este în acord cu faptul că masa atomilor cuplați la atomul central de carbon crește de 12 ori. Frecvențele de variație ale unghiurilor C—C—H, corespunzătoare vibrațiilor de deformație externe, reprezintă aproximativ 1 000 cm^{-1} și sînt de aproximativ 1,4 ori mai mici decît frecvențele de variație ale unghiurilor H—C—H corespunzătoare vibrațiilor de deformație interne ; aceasta se datorește faptului că în ultimul caz masa redusă care intervine în (21.20) este aproximativ de două ori mai mică *.

* Vezi tabela 21.1, p. 752. Pentru masa redusă corespunzătoare unghiurilor H—C—H se poate lua valoarea foarte aproximativă $\frac{1}{2} M_H$, iar pentru unghiurile C—C—H pur și simplu M_H.

În cazul unor mase atomice egale, deosebirea dintre frecvențele vibrațiilor de valență poate fi determinată de deosebirea dintre constantele de forță pentru diversele legături (simple, duble etc.). Cazul cel mai important este acela al legăturilor simple, duble și triple dintre atomii de carbon,

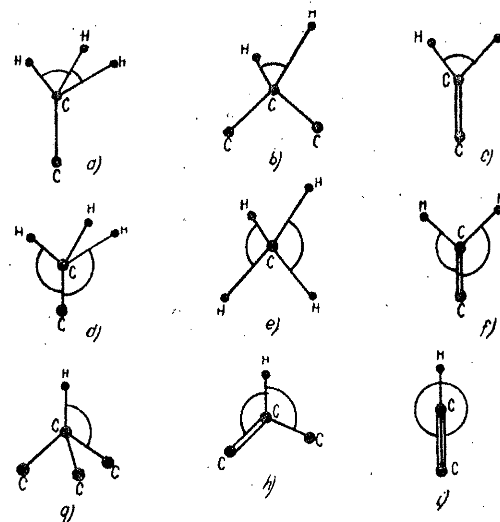


Fig. 21.6. — Oscilații de deformație : *a, b, c* — oscilații de deformație interne ; *d, e, f, g, h, i* — oscilații de deformație externe.

legături C—C, C=C și C≡C. Frecvența vibrațiilor crește cu ocazia trecerii de la o legătură simplă la una dublă de la 1 000 cm^{-1} la 1 600 cm^{-1}, iar cu ocazia trecerii de la o legătură dublă la una triplă de la 1600 cm^{-1} la 2 000 cm^{-1} ceea ce corespunde unei creșteri totale a constantei de forță de $\left(\frac{2\,000}{1\,000}\right)^2 = 4$ ori.

Pe baza clasificării vibrațiilor după forma lor, în cazul unei molecule date se obțin o serie de tipuri de vibrație. De exemplu, pentru moleculele de hidrocarburi, tipurile principale de vibrație sînt : vibrațiile de valență C—H, vibrațiile de valență C—C, vibrațiile de deformație interne și externe ale unghiurilor H—C—H și C—C—H, vibrațiile de deformație ale unghiurilor C—C—C.

Un rezultat foarte important al clasificării vibrațiilor moleculare, după forma lor, constă în aceea că anumite frecvențe de vibrație corespund anumitor legături și anumitor grupe de legături din moleculă, anumitei structuri spațiale a moleculei. Existența unor asemenea frecvențe de vibra-

ție caracteristice, — *frecvențe caracteristice,* — permite să se tragă concluzii cu privire la structura moleculelor studiate și prezintă o mare importanță pentru analiza spectrală moleculară a substanțelor pe baza spectrelor de vibrație. Problema importantă a frecvențelor caracteristice și cea a specificității vibrațiilor moleculelor în general (inclusiv problema privind specificitatea intensităților) va fi discutată în amănunt mai tîrziu, în capitolul 23, consacrat spectrelor de vibrație (vezi § 23.6).

Trebuie subliniat că în majoritatea cazurilor clasificarea vibrațiilor după forma lor este numai aproximativă. Se întîlnesc și vibrații de tip intermediar, de exemplu vibrații intermediare între cele de valență și cele de deformație, fapt care a fost menționat mai înainte (vezi p. 729). Atribuirea unor asemenea vibrații unuia dintre tipurile cunoscute își pierde, în general, sensul. Totuși, și clasificarea aproximativă, bazată pe considerarea cazurilor-limită, are o mare importanță în studiul spectrelor de vibrație, mai ales în legătură cu posibilitatea găsirii frecvențelor caracteristice, indicii ale anumitei compoziții și ale anumitei structuri moleculare.

În cele ce urmează vom utiliza pe scară largă clasificarea vibrațiilor moleculelor după forma lor. Ținînd seama de această clasificare, poate fi rezolvată și problema privind alegerea rațională a coordonatelor de vibrație, chestiune tratată în paragraful următor.

§ 21.3. FORMA ENERGIEI POTENȚIALE ȘI ALEGEREA COORDONATELOR DE VIBRAȚIE

Problema privind alegerea corectă a coordonatelor de vibrație are o importanță esențială pentru rezolvarea problemei privind vibrațiile moleculelor poliatomice, deoarece din cauza complexității acestei probleme, condiționată de numărul mare de grade de libertate, este foarte important ca ea să poată fi rezolvată cu metode cît mai raționale și cît mai puțin greoaie.

Aici este vorba de coordonatele de vibrație *inițiale* în care se exprimă energia potențială și cea cinetică a moleculei, coordonate ale căror amplitudini de variație determină în mod intuitiv forma vibrațiilor. Drept coordonate de vibrație definitive sînt *coordonatele normale,* adică coordonatele care fiecare variază cu o anumită frecvență ν_i, corespunzătoare vibrației normale, după legea

$$\xi_i = \xi_{i0} \sin 2\pi\nu_i t. \tag{21.23}$$

Coordonatele normale sînt legate liniar de coordonatele de vibrație inițiale. Această legătură va fi discutată în amănunt în cele ce urmează, în § 21.4.

În cazul vibrațiilor pendulelor legate (§ 21.1), coordonate normale sînt

$$\xi_s = \alpha^{(s)} = \alpha_0^{(s)} \sin 2\pi\nu_s t, \quad \xi_a = \alpha^{(a)} = \alpha_0^{(a)} \sin 2\pi\nu_a t. \tag{21.24}$$

Pentru anumite vibrații normale, coordonatele de vibrație inițiale α_1 și α_2 se găsesc cu ajutorul formulelor (21.11) și (21.12), care iau forma

$$\alpha_1^{(s)} = \alpha_2^{(s)} = \alpha^{(s)} = \xi_s; \quad \alpha_1^{(a)} = -\alpha_2^{(a)} = \alpha^{(a)} = \xi_a. \tag{21.25}$$

Expresiile complete ale coordonatelor de vibrație inițiale, exprimate cu ajutorul celor normale, sînt următoarele:

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1 &= \alpha_1^{(s)} + \alpha_1^{(a)} = \xi_s + \xi_a,\\ \alpha_2 &= \alpha_2^{(s)} + \alpha_2^{(a)} = \xi_s - \xi_a,\end{aligned}\right\} \tag{21.26}$$

cu alte cuvinte coordonatele α_1 și α_2 sînt legate liniar de coordonatele ξ_s și ξ_a. Aceasta corespunde faptului că vibrațiile reale reprezintă o suprapunere de vibrații normale.

Dat fiind că mișcarea de vibrație constă într-o variație periodică a așezării relative a atomilor, drept coordonate de vibrație trebuie alese variațiile mărimilor care caracterizează această așezare. Drept asemenea mărimi pot servi distanțele dintre atomi ρ_λ și unghiurile dintre legături φ_μ. *Variațiile q_λ și a_μ ale distanțelor și unghiurilor* (față de valorile lor de echilibru $\rho_{\lambda 0}$ și $\rho_{\mu 0}$ (vezi (21.2) și (21.17)) reprezintă *coordonate de vibrație naturale.*

Trebuie menționat că la introducerea coordonatelor naturale drept coordonate relative dispare necesitatea de a se lua în considerare mișcarea de rotație și cea de translație și problema care se obține este o problemă vibrațională pură. Într-o serie de lucrări, drept coordonate de vibrație s-au introdus deplasările atomilor față de pozițiile de echilibru într-un sistem de coordonate rectangular și a fost necesar să se utilizeze condiții suplimentare de egalitate cu zero a impulsului moleculei și a momentului ei cinetic pentru a separa vibrația de mișcarea de translație și cea de rotație. În coordonate naturale de vibrație, impulsul total și momentul cinetic total al moleculei se anulează în mod automat [305].

Variația lungimii legăturilor și a unghiurilor dintre legături introduse drept coordonate de vibrație în paragrafele anterioare reprezintă cazuri particulare ale coordonatelor de vibrație naturale; se pot introduce și variațiile distanțelor dintre atomii care nu formează între ei legături chimice, cum și variații de unghiuri care nu reprezintă unghiuri dintre legături vecine și care au un atom comun.

În alegerea coordonatelor de vibrație naturale independente există totdeauna o anumită situație arbitrară *. De exemplu pentru molecula de apă, în locul coordonatei α (vezi (21.17)) se poate alege variația q a distanței ρ_{12} dintre atomii de hidrogen (vezi p. 600).

Alegerea coordonatelor de vibrație (în cele ce urmează, prin coordonate de vibrație vom înțelege totdeauna coordonate de vibrație naturale) trebuie făcută în acord cu forțele de interacțiune dintre atomii din moleculă, forțe care determină mișcarea de vibrație. Aceste forțe se caracterizează prin niște constante care intervin în expresia energiei potențiale. În felul acesta, problema alegerii coordonatelor de vibrație se constată a fi strîns legată de problema privind forma energiei potențiale.

Să analizăm mai în amănunt expresia energiei potențiale pentru o moleculă poliatomică.

Energia potențială a moleculei, adică energia ei electronică în cazul unor nuclee fixe (vezi § 17.3, p. 568), este o funcție de coordonatele de vibrație naturale:

$$U = U(x_1, x_2, \ldots, x_r). \tag{21.27}$$

* Numai în cazul moleculei biatomice există numai o singură coordonată de vibrație naturală posibilă: variația q a distanței ρ dintre atomi.

În cazul micilor oscilații efectuate în vecinătatea pozițiilor de echilibru, dacă ne limităm la termenii patratici ai dezvoltării în serie a energiei potențiale după coordonatele de vibrație, obținem (analog cu (17.32))

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} k_{\lambda\mu}\, x_\lambda x_\mu \quad (k_{\lambda\mu} = k_{\mu\lambda}). \tag{21.28}$$

Dezvoltarea funcției (21.27) depinzînd de r variabile $x_1, x_2, \ldots, x_r$ în vecinătatea punctului $x_1 = x_2 = \ldots = x_r = 0$ este de forma

$$U = U_0 + \sum_\lambda \left(\frac{\partial U}{\partial x_\lambda}\right)_0 x_\lambda + \frac{1}{2!} \sum_{\lambda\mu} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_\lambda\, \partial x_\mu}\right)_0 x_\lambda x_\mu + \frac{1}{3!} \sum_{\lambda\mu\nu} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial x_\lambda\, \partial x_\mu\, \partial x_\lambda}\right)_0 x_\lambda x_\mu x_\nu + \ldots \tag{21.29}$$

Termenul liniar se anulează ca urmare a condițiilor de echilibru $\left(\left(\frac{\partial U}{\partial x_\lambda}\right)_0 = 0\right)$, care trebuie să fie satisfăcute pentru toate coordonatele; neglijăm termenul cubic și cei superiori, considerîndu-i mici, iar în ce privește $U_0 = (\varepsilon_{el})_0$ îl presupunem nul, adică socotim energia potențială față de minimul ei. Notînd

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x_\lambda\, \partial x_\mu}\right)_0 = k_{\lambda\mu}, \tag{21.30}$$

obținem (21.28).

Expresia (21.28) diferă esențialmente de expresia (17.32) pentru energia potențială a moleculei biatomice prin aceea că conține nu numai *pătratele x_λ^2 ale fiecărei coordonate, dar și produsele $x_\lambda x_\mu$ dintre diversele coordonate* x_λ și x_μ. Pentru a lămuri sensul ambelor tipuri de termeni, vom scrie energia potențială sub forma explicită pentru o moleculă triatomică neliniară de tip general XYZ (fig. 21.7) în coordonate q_1, q_2 și α, unde q_1 și q_2 sînt variațiile lungimilor legăturilor X—Y și Y—Z, iar α variația unghiului Y—X—Z. Luînd $x_1 = q_1$, $x_2 = q_2$, $x_3 = \alpha$ și ținînd seama de faptul că $k_{\lambda\mu} = k_{\mu\lambda}$, obținem

$$U = \frac{1}{2} k_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} k_{22} q_2^2 + \frac{1}{2} k_{33} \alpha^2 + k_{12} q_1 q_2 + k_{13} q_1 \alpha + k_{33} q_2 \alpha, \tag{21.31}$$

adică obținem trei termeni diagonali, analogi cu (17.32) și care conțin pătratele coordonatelor de vibrație, și trei termeni nediagonali, care conțin produsele diverselor coordonate de vibrație.

Să analizăm forțele care acționează în acest caz.

Forța care modifică lungimea primei legături este

$$f_1 = -\frac{\partial U}{\partial q_1} = -k_{11} q_1 - k_{12} q_2 - k_{13} \alpha. \tag{21.32}$$

Primul termen din (21.32) reprezintă forța cvasielastică obișnuită, care depinde de valoarea coordonatei considerate; termenul doi și trei dau forțele cvasielastice care modifică coordonata în cauză, însă care depind de variația celei de-a doua legături, cum și de variația unghiului. Coeficientul k_{11} reprezintă o constantă de forță a primei legături, iar coeficienții k_{12} și k_{13} caracte-

rizează acțiunea variațiilor legăturii a doua și a unghiului asupra primei legături.

În mod analog, forța care modifică lungimea celei de-a doua legături este

$$f_2 = -\frac{\partial U}{\partial q_2} = -k_{12} q_1 - k_{22} q_2 - k_{33} \alpha. \tag{21.33}$$

Din compararea lui (21.33) cu (21.32) rezultă că acțiunea variației primei legături asupra celei de-a doua este determinată de același coeficient k_{12} ca și acțiunea variației celei de-a doua legături asupra primei. În felul acesta, coeficientul k_{12} determină interacțiunea legăturilor; prescurtat, de multe ori se vorbește despre o „interacțiune" a coordonatelor respective. În general, coeficienții nediagonali din (21.28), $k_{\lambda\mu}$ $(\mu = \lambda)$, determină interacțiunea coordonatelor x_λ și x_μ, iar coeficienții diagonali, $k_{\lambda\lambda}$, „acțiunea coordonatei x_λ asupra ei însăși".

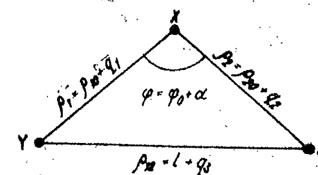


Fig. 21.7. — Coordonate de vibrație naturale pentru o moleculă de tip XYZ.

În sfîrșit pentru coordonata unghiulară avem *

$$f_3 = -\frac{\partial U}{\partial \alpha} = -k_{13} q_1 - k_{23} q_2 - k_{33}\, \alpha. \tag{21.34}$$

Pe viitor vom nota prin $k_{x\lambda}$ constantele diagonale $k_{\lambda\lambda}$ (constantele de forță pentru distanțele și unghiurile corespunzătoare), iar cu alte litere constantele nediagonale. Scriind

$$\left.\begin{aligned} k_{11} &= k_{q_1},\ k_{22} = k_{q_2},\ k_{33} = k_\alpha, \\ k_{12} &= h\ ,\ k_{13} = A_1,\ k_{23} = A_2, \end{aligned}\right\} \tag{21.35}$$

vom scrie relațiile (21.31) și (21.32)—(21.34) sub forma

$$U = \frac{1}{2} k_{q_1} q_1^2 + \frac{1}{2} k_{q_2} q_2^2 + \frac{1}{2} k_\alpha \alpha^2 + h q_1 q_2 + A_1 q_1 \alpha + A_2 q_2 \alpha, \tag{21.36}$$

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= -\frac{\partial U}{\partial q_1} = k_{q_1} q_1 - h q_2 - A_1 \alpha, \\ f_2 &= -\frac{\partial U}{\partial q_2} = -h q_1 - k_{q_2} q_2 - A_2 \alpha, \\ f_3 &= -\frac{\partial U}{\partial q_3} = -A_1 q_1 - A_2 q_2 - k_\alpha \alpha. \end{aligned}\right\} \tag{21.37}$$

* Aceasta este o forță generalizată care în cazul de față reprezintă momentul forței față de o axă perpendiculară pe planul unghiului.

47 – c. 168

Ultimii trei termeni din (21.36) pot fi tratați drept energia de interacțiune dintre coordonatele q_1, q_2 și α. Pentru $h = A_1 = A_2 = 0$, această energie se anulează și rămîn numai termenii care conțin pătratele coordonatelor. Cu această ocazie, forțele (21.37) se reduc la niște forțe cvasielastice obișnuite, care depind numai de proprietățile legăturii sau unghiului în cauză. Totuși, neglijarea constantelor de forță nediagonale este posibilă numai pentru evaluările cele mai grosiere; de ele trebuie ținut seama în toate calculele privind vibrațiile. Aceasta constituie una dintre cauzele care condiționează complexitatea calculelor referitoare la vibrațiile moleculelor.

În cazul general al moleculelor poliatomice, energia potențială poate fi scrisă într-o formă analogă cu (21.31):

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} k_{\lambda\lambda} x_{\lambda}^2 + \sum_{\substack{\lambda\mu \\ (\mu > \lambda)}} k_{\lambda\mu} x_{\lambda} x_{\mu} \quad (k_{\lambda\mu} = k_{\mu\lambda}). \tag{21.38}$$

În (21.38) sînt scoși în evidență termenii care depind de pătratul unei coordonate, cum și termenii care depind de produsele a două coordonate și care caracterizează interacțiunea lor.

Forța care modifică coordonata x_{λ} este *

$$f_{\lambda} = -\frac{\partial U}{\partial x_{\lambda}} = -\sum_{\mu} k_{\lambda\mu} x_{\mu} = -k_{\lambda\lambda} x_{\lambda} - \sum_{\mu \neq \lambda} k_{\lambda\mu} x_{\mu}, \tag{21.39}$$

adică se compune din forța cvasielastică obișnuită care depinde de valoarea coordonatei respective și din suma forțelor cvasielastice care depind de valorile tuturor celorlalte coordonate.

În principiu, toți $k_{\lambda\mu} \neq 0$, însă practic, în cazul moleculelor complicate, pentru coordonatele x_{λ} și x_{μ} corespunzătoare legăturilor sau unghiurilor depărtate între ele, $k_{\lambda\mu}$ pot fi considerați ca fiind nuli.

Pornind de la expresia (21.38) pentru energia potențială, putem rezolva și problema privind alegerea cea mai rațională a coordonatelor de vibrație. Dat fiind că rezolvarea problemei privind vibrațiile se complică mult ca urmare a existenței termenilor nediagonali, este foarte indicat ca aceste coordonate să se aleagă în așa fel, încît termenii nediagonali să fie pe cît posibil mici. În conformitate cu reprezentările intuitive asupra structurii moleculelor, drept asemenea coordonate sînt alese, de obicei, variațiile lungimilor legăturilor și variațiile unghiurilor dintre legături.

Vom analiza această problemă utilizînd iarăși drept exemplu molecula triatomică neliniară. Energia potențială a unei asemenea molecule (dacă se aleg drept coordonate variațiile q_1 și q_2 ale lungimilor legăturilor și variațiile α ale unghiului dintre legături) se exprimă, așa cum am văzut, cu ajutorul formulei (21.36), care, în cazul neglijării constantelor nediagonale, se reduce la

$$U = \frac{1}{2} k_{q_1} q_1^2 + \frac{1}{2} k_{q_2} q_2^2 + \frac{1}{2} k_{\alpha} \alpha^2. \tag{21.40}$$

* În cazul general, aceasta este forța generalizată, corespunzătoare coordonatei generalizate x_{λ}; în cazul particular al coordonatelor unghiulare, momentul forței.

Modelul respectiv de forță al moleculei poartă denumirea de *modelul forțelor de valență*; în acest model se ține seama de forțele cvasielastice care caracterizează variațiile lungimilor legăturilor, adică a distanțelor dintre atomi legați prin forțe chimice (de valență) și variațiile unghiurilor dintre legături (unghiuri de valență), însă se neglijează interacțiunile dintre legături și unghiuri.

Energia potențială se poate însă exprima introducînd drept coordonate (vezi p. 736) q_1, q_2 și q_3, unde q_3 este variația distanței dintre atomii nelegați din punct de vedere chimic (fig. 21.7). În felul acesta, coordonata α se înlocuiește prin coordonata q_3, iar coordonatele q_1 și q_2 își păstrează semnificația lor. Utilizînd coordonatele q_1, q_2 și q_3, energia potențială se scrie sub forma

$$U = \frac{1}{2} k'_{q_1} q_1^2 + \frac{1}{2} k'_{q_2} q_2^2 + \frac{1}{2} k'_{q_3} q_3^2 + h'_{12} q_1 q_2 + h'_{13} q_1 q_3 + h'_{23} q_2 q_3, \tag{21.41}$$

unde constantele de forță sînt altele chiar în termenii care conțin, ca și înainte, q_1^2, q_2^2 și $q_1 q_2$*. Alta este și energia de interacțiune determinată de ultimii trei termeni din (21.41). Dacă în (21.41) luăm $h' = h'' = h''' = 0$, se obține un model molecular, denumit *modelul forțelor centrale*; într-un asemenea model se ține seama numai de forțele cvasielastice care acționează de-a lungul liniilor care unesc atomii, adică se ține seama de forțele centrale.

Așa cum arată calcule concrete (vezi, de exemplu, [55], vol. I, cap. 15), modelul forțelor de valență se apropie, în general, mai mult de realitate decît modelul forțelor centrale; termenii nediagonali din cazul modelului forțelor de valență sînt considerabil mai mici decît cei din cazul modelului forțelor centrale. Cu alte cuvinte, modelul forțelor de valență constituie cea mai bună *aproximație de ordin zero*. De aceea la rezolvarea problemelor privitoare la vibrațiile moleculelor trebuie introduse, de regulă, drept coordonate variațiile lungimilor legăturilor și ale valorilor unghiurilor dintre legături. Un asemenea sistem de coordonate de vibrație este denumit frecvent *sistem de coordonate de valență-forță*. Un sistem de coordonate de vibrație în care se introduc numai variațiile distanțelor dintre atomi, atît legați, cît și nelegați prin forțe chimice (de valență), se obișnuiește să fie numit *sistem de coordonate al forțelor centrale*.

În cele ce urmează vom utiliza coordonatele de valență-forță. Trebuie avut în vedere că utilizarea acestui sistem de coordonate nu înseamnă cîtuși de puțin faptul că pentru modelul forțelor de valență** se ia energia potențială de tip (21.40), fără luarea în considerare a interacțiunilor. La efectuarea calculelor trebuie pornit de la expresia completă de tipul (21.36) a energiei potențiale (în cazul general de la expresia (21.38)).

* Trecerea de la (21.36) la (21.41) se poate face exprimîndu-l pe α prin q_1, q_2 și q_3 și introducînd valoarea respectivă în (21.41). Avem (vezi fig. 21.7) $\rho_{12}^2 = \rho_1^2 + \rho_2^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos\varphi$ și, diferențiind această expresie, îl găsim foarte ușor α dacă se ține seama de micimea coordonatelor de vibrație (vezi [55], vol. I, p. 536).

** Uneori prin modelul forțelor de valență se înțelege un model în care se ține seama și de unele interacțiuni atunci cînd se introduc coordonatele de valență-forță.

Se înțelege că dacă se pornește de la expresia completă (21.41) se obține același rezultat final ca în cazul utilizării expresiei (21.36), însă calculele sînt mai complicate. În cazul coordonatelor de valență-forță, chiar în aproximație de ordin zero, se obține o separare a vibrațiilor în vibrații de valență și de deformație, separare discutată de noi în paragraful precedent.

În cazul utilizării coordonatelor de valență-forță este necesar să avem în vedere faptul că pentru caracterizarea completă a mișcării de vibrație moleculară nu este totdeauna suficient să se introducă variațiile lungimilor legăturilor și a mărimilor unghiurilor dintre legăturile care au un atom comun. Pentru numeroase molecule complicate este foarte important cazul cînd o parte din moleculă se poate roti față de o altă parte (vezi § 18.1, p. 602). În acest caz de rotație internă, pentru caracterizarea rotațiilor unei părți din moleculă față de alta se introduc unghiurile de rotație reciprocă χ_ν, de valoarea cărora depinde energia potențială. Neglijînd interacțiunile dintre coordonatele χ_ν între ele, cît și cele cu variațiile q_λ ale lungimilor legăturilor și variațiile α_μ ale unghiurilor dintre legături, ceea ce reprezintă o aproximare rațională, energia potențială suplimentară a moleculei care depinde de unghiurile χ_ν se poate scrie sub forma

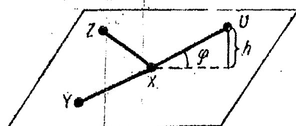


Fig. 21.8. — Legătura părăsește planul.

$$U' = \sum_\nu U(\chi_\nu), \tag{21.42}$$

unde $U(\chi_\nu)$ este o funcție de forma celei reprezentate în figura 18.6 (p. 603). Vibrațiile de torsiune posibile în acest caz sînt analizate mai în amănunt în § 21.8. Tot acolo se discută și problema privind regrupările interne ale atomilor, posibile pentru unele molecule care în loc de o singură configurație de echilibru au două configurații de echilibru corespunzătoare unor așezări relative diferite ale nucleelor.

În cazul moleculelor plane care conțin cel puțin patru atomi, există vibrații însoțite de ieșirea legăturii considerate din planul moleculei. În acest caz se poate introduce unghiul φ care caracterizează ieșirea legăturii respective din plan (fig. 21.8). În cazul vibrațiilor neplane este uneori rațional să se introducă deplasările atomilor perpendiculare pe planul moleculei, deși în acest caz este necesar să se țină seama, într-o formă explicită, de condiția de egalitate cu zero a impulsului total și a momentului cinetic total al moleculei (vezi mai sus p. 735).

§ 21.4. METODA GENERALĂ DE REZOLVARE A PROBLEMEI PRIVIND VIBRAȚIILE NORMALE ALE MOLECULELOR

Problema privind vibrațiile normale ale unei molecule poliatomice se rezolvă pe baza teoriei generale a micilor vibrații, cu luarea în considerare a particularităților specifice ale moleculelor [305], [55].

În teoria micilor vibrații se pornește de la expresiile pătratice pentru energia cinetică T și energia potențială U, care se pot scrie

sub forma

$$T = \frac{1}{2}\sum_{\lambda;\,\mu=1}^{r} M_{\lambda\mu}\dot{x}_\lambda\dot{x}_\mu, \qquad U = \frac{1}{2}\sum_{\lambda\mu=1}^{r} k_{\lambda\mu}x_\lambda x_\mu, \tag{21.43}$$

unde T depinde numai de vitezele $\dot{x}_\lambda = \frac{dx_\lambda}{dt}$, iar U numai de coordonatele x_λ.

Scoțînd în evidență în expresiile T și U termenii care conțin pătratele $\dot{x}_\lambda^2$ și x_λ^2 (vezi (21.38)), obținem ($M_{\lambda\mu} = M_{\mu\lambda}$, $k_{\lambda\mu} = k_{\mu\lambda}$)

$$T = \frac{1}{2}\sum_\lambda M_{\lambda\lambda}\dot{x}_\lambda^2 + \sum_{\substack{\lambda\mu\\(\mu>\lambda)}} M_{\lambda\mu}\dot{x}_\lambda\dot{x}_\mu, \quad U = \frac{1}{2}\sum_\lambda k_{\lambda\lambda}x_\lambda^2 + \sum_{\substack{\lambda\mu\\(\mu>\lambda)}} k_{\lambda\mu}x_\lambda x_\mu. \tag{21.44}$$

Am văzut mai înainte că cea de-a doua sumă din membrul al doilea al formulei pentru energia potențială corespunde interacțiunii coordonatelor. Această interacțiune poate fi denumită *dinamică*, deoarece ea este determinată de forțele cvasielastice și se exprimă prin intermediul constantelor de forță. În mod analog se poate admite că cea de-a doua sumă din membrul al doilea al formulei pentru energia cinetică caracterizează și ea interacțiunea; această interacțiune trebuie denumită *cinematică*, deoarece ea nu depinde de forțele cvasielastice, ci de caracterul mișcării.

Dacă coeficienții nediagonali $M_{\lambda\mu}$ și $k_{\lambda\mu}$ ($\mu \neq \lambda$) se anulează, adică lipsește atît interacțiunea cinematică, cît și cea dinamică, obținem

$$T = \frac{1}{2}\sum_\lambda M_{\lambda\lambda}\dot{x}_\lambda^2, \qquad U = \frac{1}{2}\sum_\lambda k_{\lambda\lambda}x_\lambda^2, \tag{21.45}$$

iar energia totală

$$H = T + U = \sum_\lambda \frac{1}{2}(M_{\lambda\lambda}\dot{x}_\lambda^2 + k_{\lambda\lambda}x_\lambda^2) = \sum_\lambda H_\lambda \tag{21.46}$$

este egală cu suma energiilor H_λ a oscilatorilor armonici care vibrează după legea

$$x_\lambda = x_{\lambda 0}\sin\omega_\lambda t = x_{\lambda 0}\sin 2\pi\nu_\lambda t \tag{21.47}$$

cu frecvențele

$$\omega_\lambda = 2\pi\nu_\lambda = \sqrt{\frac{k_{\lambda\lambda}}{M_{\lambda\lambda}}}. \tag{21.48}$$

În felul acesta, în lipsa interacțiunilor cinematică și dinamică, fiecare coordonată ar fi trebuit să varieze independent față de altele cu frecvența ω_λ.

În cazul general cînd interacțiunile dintre coordonate nu sînt nule, T și U pot fi totdeauna aduși la forma analogă cu (21.45) dacă se trece de la coordonatele inițiale x_λ la combinațiile lor liniare:

$$\xi_i = \sum_\lambda C_{i\lambda}x_\lambda. \tag{21.49}$$

În aceste *coordonate normale*, T şi U sînt de forma

$$T = \frac{1}{2}\sum_i M_i \dot{\xi}_i^2, \qquad U = \frac{1}{2}\sum_i k_i \xi_i^2, \tag{21.50}$$

unde M_i şi k_i sînt constante noi, care depind de vechile constante $M_{\lambda\mu}$ şi $k_{\lambda\mu}$, cum şi de coeficienţii $C_{i\lambda}$ ai transformării (20.49). Energia totală este

$$H = T + U = \sum_i \frac{1}{2}(M_i \dot{\xi}_i^2 + k_i \xi_i^2) = \sum_i H_i, \tag{21.51}$$

adică este din nou egală cu suma energiilor oscilatorilor armonici care vibrează după legea (vezi (21.23))

$$\xi_i = \xi_{i0} \sin \omega_i t = \xi_{i0} \sin 2\pi \nu_i t, \tag{21.52}$$

unde

$$\omega_i = 2\pi \nu_i = \sqrt{\frac{k_i}{M_i}} \tag{21.53}$$

sînt frecvenţele vibraţiilor normale.

Coordonatele iniţiale se exprimă prin intermediul coordonatelor normale cu ajutorul unor relaţii liniare, inverse faţă de (21.49)

$$x_\lambda = \sum_k d_{\lambda k} \xi_k. \tag{21.54}$$

Pentru o anumită a i-a vibraţie normală ($\xi_i \neq 0$, $\xi_k = 0$ pentru $k \neq i$) obţinem (vezi (21.52))

$$x_\lambda^{(i)} = d_{\lambda i} \xi_i = d_{\lambda i} \xi_{i0} \sin 2\pi\nu_i t. \tag{21.55}$$

Comparînd această expresie cu (21.1), observăm că coeficienţii $d_{\lambda i} = \frac{x_{\lambda 0}^{(i)}}{\xi_{i0}}$ determină forma vibraţiei normale a i-a. Un exemplu de o astfel de legătură între coordonatele iniţiale şi cele normale a fost tratat la începutul § 21.3 (vezi (21.26)). În acest caz extrem de simplu de vibraţie a două pendule legate, analog cazului vibraţiilor liniare ale moleculei CO_2, $d_{1s} = 1$, $d_{2s} = 1$ şi $d_{1a} = 1$, $d_{2a} = -1$.

Menţionăm că T şi U deseori pot fi scrise sub formă întrucîtva diferită prin introducerea drept coordonate normale a lui $\xi_i' = \sqrt{M_i}\, \xi_i$. Ţinînd seama de faptul că $k_i = M_i \omega_i^2$, în loc de (21.50) obţinem

$$T = \frac{1}{2}\sum_i \dot{\xi}_i'^2, \qquad U = \frac{1}{2}\sum_i \omega_i^2 \xi_i'^2. \tag{21.56}$$

În acest caz însă, ξ_i' au o altă dimensiune decît x_λ. Putem introduce în T şi U un factor constant M_0 care să aibă dimensiunea unei mase. Atunci

$$T = \frac{1}{2} M_0 \sum_i \dot{\xi}_i''^2, \qquad U = \frac{1}{2} M_0 \sum_i \omega_i^2 \xi_i''^2, \tag{21.57}$$

unde $\xi_i'' = \frac{1}{\sqrt{M_0}} \xi_i' = \sqrt{\frac{M_i}{M_0}}\, \xi_i$ au dimensiunea unei lungimi, ceea ce este foarte comod.

În esenţă, problema micilor vibraţii se reduce la aducerea lui T şi U la forma (21.50) şi se poate împărţi în două etape. Prima constă în construirea ecuaţiilor algebrice pentru determinarea frecvenţelor şi a formei vibraţiilor, iar cea de-a doua în rezolvarea ecuaţiilor obţinute. În a doua etapă, problema este pur matematică şi gradul de complexitate al rezolvării ei depinde de gradul ecuaţiilor algebrice obţinute, care, pentru un sistem cu r grade de libertate, este în general r. La construirea ecuaţiilor algebrice apar dificultăţi specifice, care depind de caracterul sistemului considerat şi care cresc o dată cu creşterea numărului gradelor de libertate; pentru rezolvarea problemei pot fi utilizate diverse metode concrete.

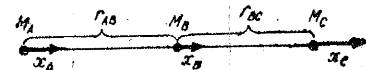


Fig. 21.9. — Moleculă liniară de tip ABC.

Energia potenţială a moleculei poate fi reprezentată ca o funcţie de coordonatele de vibraţie naturale, care sînt coordonate relative, iar problema trebuie rezolvată tocmai în astfel de coordonate. Dacă energia cinetică este şi ea exprimată explicit prin intermediul coordonatelor de vibraţie naturale, ceea ce se poate face cu uşurinţă numai în cazurile cele mai simple, atunci la rezolvarea problemei se poate porni de la expresiile lui T şi U, scrise sub formă explicită.

Să analizăm mai în amănunt rezolvarea cazului vibraţiilor de valenţă ale unei molecule triatomice liniare de tipul ABC, formată din trei atomi A, B şi C cu mase diferite (fig. 21.9). Utilizînd acest exemplu, vom putea arăta în acelaşi timp prin ce metodă este cel mai raţional să se rezolve problema vibraţiilor unei molecule poliatomice în cazul general.

Energia potenţială este de forma

$$U = \frac{1}{2} k_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} k_{22} q_2^2 + k_{12} q_1 q_2, \tag{21.58}$$

unde

$$q_1 = x_B - x_A, \quad q_2 = x_C - x_B \tag{21.59}$$

sînt coordonate de vibraţie naturale, exprimate prin deplasările x_A, x_B şi x_C ale atomilor de-a lungul axei moleculei şi care reprezintă variaţiile lungimilor legăturilor A—B şi, respectiv, B—C. Ultimul termen din membrul al doilea al formulei (21.58) caracterizează interacţiunea dinamică dintre legăturile A—B şi B—C.

Energia cinetică exprimată cu ajutorul derivatelor coordonatelor q_1 şi q_2 este de forma

$$T = \frac{1}{2} M_{11} \dot{q}_1^2 + \frac{1}{2} M_{22} \dot{q}_2^2 + M_{12} \dot{q}_1 \dot{q}_2, \tag{21.60}$$

unde

$$M_{11} = \frac{M_A (M_B + M_C)}{M_A + M_B + M_C}, \quad M_{22} = \frac{(M_A + M_B) M_C}{M_A + M_B + M_C}, \quad M_{12} = \frac{M_A M_C}{M_A + M_B + M_C}. \tag{21.61}$$

Într-adevăr, energia cinetică a mişcării faţă de centrul de greutate, exprimată prin deplasarea atomilor faţă de poziţiile iniţiale, este

$$T = \frac{1}{2} M_A \dot{x}_A^2 + \frac{1}{2} M_B \dot{x}_B^2 + \frac{1}{2} M_C \dot{x}_C^2 , \tag{21.62}$$

cu condiţia ca

$$M_A \dot{x}_A + M_B \dot{x}_B + M_C \dot{x}_C = 0. \tag{21.63}$$

În conformitate cu (21.59), $\dot{q}_1 = \dot{x}_B - \dot{x}_A$ şi $\dot{q}_2 = \dot{x}_C - \dot{x}_B$, de unde, ţinînd seama de (21.63), găsim

$$\left.\begin{aligned} \dot{x}_A &= - \frac{(M_B + M_C)\dot{q}_1 + M_C \dot{q}_2}{M_A + M_B + M_C}, \quad \dot{x}_B = \frac{M_A \dot{q}_1 - M_C \dot{q}_2}{M_A + M_B + M_C}, \\ \dot{x}_C &= \frac{M_A \dot{q}_1 + (M_A + M_B)\dot{q}_2}{M_A + M_B + M_C}. \end{aligned}\right. \tag{21.64}$$

Introducînd (21.64) în (21.62) şi efectuînd unele calcule, găsim (21.61). Observăm că şi în acest caz extrem de simplu exprimarea energiei cinetice în coordonate de vibraţie naturale este legată de calcule destul de laborioase.

Ultimul termen din expresia energiei cinetice (21.60) caracterizează interacţiunea cinematică dintre legăturile A—B şi B—C, care se realizează prin intermediul atomului B, ultimul participînd la variaţia lungimii ambelor legături. O dată cu creşterea masei atomului B, coeficientul M_{12} tinde spre zero şi interacţiunea dispare. Coeficienţii M_{11} şi M_{22} devin acum egali cu M_A şi M_C, deoarece se deplasează numai atomii A şi C, iar atomul B rămîne nemişcat.

Pentru un sistem cu o energie cinetică (21.60) şi o energie potenţială (21.58), ecuaţiile de mişcare sînt de forma (pentru simetrie introducem $M_{21} = M_{12}$ şi $k_{21} = k_{12}$)

$$\left.\begin{aligned} M_{11}\ddot{q}_1 + M_{12}\ddot{q}_2 &= -k_{11}q_1 - k_{12}q_2 \\ M_{21}\ddot{q}_1 + M_{22}\ddot{q}_2 &= -k_{21}q_1 - k_{22}q_2 \end{aligned}\right\} \tag{21.65}$$

Ele se obţin imediat din ecuaţiile lui Lagrange (20.13). Avem

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1} &= M_{11}\ddot{q}_1 + M_{12}\ddot{q}_2 = -\frac{\partial U}{\partial q_1} = F_1 = -k_{11}q_1 - k_{12}q_2, \\ \frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_2} &= M_{22}\ddot{q}_2 + M_{12}\ddot{q}_1 = -\frac{\partial U}{\partial q_2} = F_2 = -k_{22}q_2 - k_{12}q_1, \end{aligned}\right\} \tag{21.66}$$

ceea ce dă sistemul (21.65) dacă din motive de simetrie introducem $M_{21} = M_{12}$ şi $k_{21} = k_{12}$.

Se poate dintr-o dată rezolva sistemul de ecuaţii diferenţiale (21.65), ceea ce se şi întîmplă de multe ori. Mai raţional însă este să-l rezolvăm mai întîi în raport cu acceleraţiile $\ddot{q}_1$ şi $\ddot{q}_2$. Cu acest prilej apare net în evidenţă legătura dintre problema pentru două grade de libertate şi problemele corespunzătoare pentru un singur grad de libertate, ce se obţin atunci

cînd nu există interacţiune ($k_{12} = M_{12} = 0$), cînd $M_{11}\ddot{q}_1 = -k_{11}q_1$, $M_{22}\ddot{q}_2 = -k_{22}q_2$, adică

$$\left.\begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -\frac{k_{11}}{M_{11}} q_1 = -D_{11}q_1, \\ \ddot{q}_2 &= -\frac{k_{22}}{M_{22}} q_2 = -D_{22}q_2. \end{aligned}\right\} \tag{21.67}$$

De aici se determină frecvenţele vibraţiilor în aproximaţia de ordin zero

$$\omega_1 = 2\pi \nu_1 = \sqrt{\frac{k_{11}}{M_{11}}} = \sqrt{D_{11}}, \quad \omega = 2\pi \nu_2 = \sqrt{\frac{k_{22}}{M_{22}}} = \sqrt{D_{22}}, \tag{21.68}$$

unde s-au introdus notaţiile (vezi (20.9)) $D_{11} = \frac{k_{11}}{M_{11}}$ şi $D_{22} = \frac{k_{22}}{M_{22}}$.

Pentru rezolvarea sistemului (21.65) în raport cu $\ddot{q}_1$ şi $\ddot{q}_2$, ecuaţiile trebuie înmulţite cu A_{11} şi A_{12}, apoi adunate; imediat după aceea trebuie înmulţite cu A_{21} şi A_{22}, iar apoi din nou adunate, alegînd A_{11}, A_{12}, A_{21}, A_{22} în aşa fel încît*

$$\left.\begin{aligned} A_{11}M_{11} + A_{12}M_{21} &= 1, \quad A_{11}M_{12} + A_{12}M_{22} = 0, \\ A_{21}M_{11} + A_{22}M_{21} &= 0, \quad A_{21}M_{12} + A_{22}M_{22} = 1. \end{aligned}\right\} \tag{21.69}$$

În cele din urmă obţinem

$$\left.\begin{aligned} (A_{11}M_{11} + A_{12}M_{21})\ddot{q}_1 &+ (A_{11}M_{12} + A_{12}M_{22})\ddot{q}_2 = \ddot{q}_1 = \\ &= A_{11}(-k_{11}q_1 - k_{12}q_2) + A_{12}(-k_{21}q_1 - k_{22}q_2), \\ (A_{21}M_{11} + A_{22}M_{21})\ddot{q}_1 &+ (A_{21}M_{12} + A_{22}M_{22})\ddot{q}_2 = \ddot{q}_2 = \\ &= A_{21}(-k_{11}q_1 - k_{12}q_2) + A_{22}(-k_{21}q_1 - k_{22}q_2), \end{aligned}\right\} \tag{21.70}$$

de unde

$$\left.\begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -(A_{11}k_{11} + A_{12}k_{21})q_1 - (A_{11}k_{12} + A_{12}k_{22})q_2, \\ \ddot{q}_2 &= -(A_{21}k_{11} + A_{22}k_{21})q_1 - (A_{21}k_{12} + A_{22}k_{22})q_1. \end{aligned}\right\} \tag{21.71}$$

Sistemul (21.71) poate fi scris într-o formă analogă cu (21.67):

$$\left.\begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -D_{11}q_1 - D_{12}q_2, \\ \ddot{q}_1 &= -D_{21}q_1 - D_{22}q_2. \end{aligned}\right\} \tag{21.72}$$

Coeficienţii D_{12} şi D_{21} caracterizează interacţiunea dintre legăturile A—B şi B—C, ei depinzînd atît de constantele *dinamice* k, cît şi de constantele *cinematice* A.

---

* Aceasta se poate face deoarece avem patru ecuaţii pentru patru necunoscute. În acelaşi timp, dat fiind că $M_{12} = M_{21}$, se constată că şi $A_{21} = A_{12}$, adică de fapt numărul coeficienţilor A distincţi este trei.

Din această cauză, coeficienții D se numesc *coeficienții de interacțiune totală*. În mod corespunzător, coeficienții k se numesc *coeficienții de interacțiune dinamică*, iar coeficienții A *coeficienți de interacțiune cinematică*. Coeficienții cu doi indici egali — coeficienții diagonali — definesc în acest caz acțiunea coordonatei respective asupra ei însăși.

Să analizăm mai în amănunt toate cele trei tipuri de coeficienți și relațiile dintre ele.

Coeficienții dinamici $k_{\lambda\mu}$ caracterizează, așa cum știm, proprietățile de forță ale moleculei, privită ca un ansamblu de atomi legați prin forțe cvasielastice.

Coeficienții cinematici $A_{\lambda\mu}$, ca și coeficienții $M_{\lambda\mu}$ din expresia (21.60) a energiei cinetice, caracterizează proprietățile cinematice ale moleculei. În raport cu coeficienții $M_{\lambda\mu}$, ei sînt inverși și au dimensiunea $1/M$, unde M este masa. Pentru cazul considerat, calculul coeficienților A, în conformitate cu (21.69) și (21.61), dă

$$A_{11} = \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}, \quad A_{22} = \frac{M_B + M_C}{M_B M_C}, \quad A_{12} = A_{21} = -\frac{1}{M_B}, \tag{21.73}$$

adică ei au o formă mai simplă decît coeficienții M_{11}, M_{22} și $M_{12} = M_{21}$. Coeficienții A_{11} și A_{22} sînt egali cu mărimile inverse ale maselor reduse

$$M_1 = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}, \quad M_2 = \frac{M_B M_C}{M_B + M_C},$$

corespunzătoare legăturilor A—B și B—C, iar coeficientul A_{12} mărimii inverse a masei atomului B, comun pentru legăturile A—B și B—C. Acest fapt nu este întîmplător și rezultă din proprietățile generale ale coeficienților A, pe care le vom analiza în amănunt mai tîrziu. Se constată că coeficienții A pot fi calculați dinainte pentru diversele combinații posibile de legături și unghiuri care au atomi comuni (în lipsa atomilor comuni acești coeficienți sînt nuli) fără să se analizeze expresia explicită a energiei cinetice.

Dacă coeficienții de energie cinetică $M_{\lambda\mu}$ se scriu sub formă de matrice simetrică ($M_{12} = M_{21}$)

$$\begin{vmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{vmatrix}, \tag{21.74}$$

relațiile (21.69) reprezintă un sistem de ecuații pentru determinarea matricei inverse

$$\begin{vmatrix} A_{12} & A_{21} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix}, \tag{21.75}$$

care satisface condiția

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \tag{21.76}$$

În felul acesta, ansamblul coeficienților cinematici formează o matrice inversă matricei coeficienților energiei cinetice. Simbolic avem $AT = 1$.

Coeficienții de interacțiune totală $D_{\lambda\mu}$, introduși în (21.72), se determină prin intermediul coeficienților $A_{\lambda\mu}$ și $k_{\mu\nu}$ în baza formulelor (vezi (21.71) și (21.72))

$$\left.\begin{aligned} D_{11} &= A_{11} k_{11} + A_{12} k_{21}, & D_{12} &= A_{11} k_{12} + A_{12} k_{22}, \\ D_{21} &= A_{21} k_{11} + A_{22} k_{21}, & D_{22} &= A_{21} k_{12} + A_{22} k_{22}, \end{aligned}\right\} \tag{21.77}$$

care pot fi scrise sub forma generală

$$D_{\lambda\mu} = \sum_{\mu} A_{\lambda\mu} k_{\mu\nu}. \tag{21.78}$$

Însumarea se face în raport cu al doilea indice al coeficientului A și în raport cu primul indice al coeficientului k.

Dacă coeficienții $A_{\lambda\mu}$ și $k_{\mu\nu}$ sînt cunoscuți, atunci, utilizînd formulele (21.78), pot fi găsiți cu ușurință coeficienții $D_{\lambda\mu}$.

Formula (21.78) exprimă legea de înmulțire a matricei coeficienților cinematici prin matricea coeficienților dinamici

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} k_{11} & k_{12} \\ k_{21} & k_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix}. \tag{21.79}$$

Aici, fiecare linie din prima matrice trebuie înmulțită cu fiecare coloană din matricea a doua. Înmulțirea primei linii cu prima coloană dă D_{11}, înmulțirea primei linii cu coloana a doua dă D_{12} ș.a.m.d. În formă simbolică putem scrie $AU = D$.

Este important de menționat că, spre deosebire de coeficienții $A_{\lambda\mu}$ și $k_{\mu\nu}$, coeficienții $D_{\lambda\mu}$ nu sînt simetrici,

$$D_{\lambda\nu} \neq D_{\nu\lambda}, \tag{21.80}$$

lucru ce se vede imediat din compararea lui D_{12} cu D_{21}.

Să trecem acum la rezolvarea sistemului de ecuații (21.72), ale cărui soluții le vom căuta sub forma unor vibrații armonice:

$$q_1 = q_{10} \sin \omega t, \quad q_2 = q_{20} \sin \omega t. \tag{21.81}$$

Introducînd (21.81) în (21.72), obținem sistemul de ecuații

$$\left.\begin{aligned} (D_{11} - \omega^2)\, q_{10} + D_{12}\, q_{20} &= 0, \\ D_{21}\, q_{10} + (D_{22} - \omega^2)\, q_{20} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{21.82}$$

În acest sistem, necunoscutele sînt: frecvența vibrațiilor ω și amplitudinile vibrațiilor q_{10}, q_{20}, care în conformitate cu (21.81), determină forma vibrațiilor. Sistemul (21.82) este liniar și omogen în raport cu necunoscutele q_{10} și q_{20}. Pentru ca să existe o soluție diferită de zero pentru un asemenea sistem, este necesar ca determinantul coeficienților sistemului să fie nul:

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{21.83}$$

sau, sub formă dezvoltată,

$$(D_{11} - \omega^2)(D_{22} - \omega^2) - D_{12}D_{21} = \omega^4 - (D_{11} + D_{22})\omega^2 + D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21} = 0. \qquad (21.84)$$

Ecuaţia pătratică (21.84) în raport cu $\lambda = \omega^2$ admite două soluţii :

$$\lambda^{(1)} = \omega^{(1)^2} \text{ şi } \lambda^{(2)} = \omega^{(2)^2}, \qquad (21.85)$$

care, în cazul de faţă extrem de simplu, pot fi scrise sub forma explicită

$$\omega^2 = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(D_{11} + D_{22})^2}{4} - D_{11}D_{22} + D_{12}D_{21}} = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(D_{11} - D_{22})^2}{4} + D_{12}D_{21}}. \qquad (21.86)$$

În lipsa interacţiunii ($D_{12} = D_{21} = 0$)

$$\omega^{(1)^2} = D_{11}, \quad \omega^{(2)^2} = D_{22}, \qquad (21.87)$$

fapt ce se obţine evident din (21.83). Introducînd soluţiile (21.85) în (21.82), obţinem valorile amplitudinilor vibraţiilor

$$\left.\begin{aligned} &\text{pentru } \omega = \omega^{(1)} \frac{q_{10}^{(1)}}{q_{20}^{(1)}} = \frac{D_{12}}{\omega^{(1)^2} - D_{11}} = \frac{\omega^{(1)^2} - D_{22}}{D_{21}}, \\ &\text{pentru } \omega = \omega^{(2)} \frac{q_{10}^{(2)}}{q_{20}^{(2)}} = \frac{D_{12}}{\omega^{(2)^2} - D_{11}} = \frac{\omega^{(2)^2} - D_{22}}{D_{12}}, \end{aligned}\right\} \qquad (21.88)$$

care determină forma ambelor vibraţii. Prin aceasta problema este complet rezolvată.

Metoda descrisă de rezolvare a problemei privind vibraţiile de valenţă ale unei molecule liniare triatomice, bazată pe introducerea coeficienţilor de interacţiunea totală $D_{\lambda\mu}$, poate fi extinsă şi la cazul general al oscilaţiilor mici efectuate de o moleculă oarecare cu r grade de libertate de vibraţie. În coordonate naturale x_λ, ecuaţiile diferenţiale de mişcare se scriu sub forma

$$\ddot{x}_\lambda = -\sum_\nu D_{\lambda\nu} x_\nu \quad (\nu = 1, 2, \ldots, r), \qquad (21.89)$$

iar soluţiile lor sînt vibraţii armonice de frecvenţă ω,

$$q_\lambda = q_{\lambda 0} \sin \omega t, \qquad (21.90)$$

ceea ce conduce la un sistem de ecuaţii liniare omogene pentru amplitudinile vibraţiilor

$$\sum_\nu (D_{\lambda\nu} - \delta_{\lambda\nu}\omega^2) q_{\nu 0} = 0 \quad (\lambda, \nu = 1, 2, 3, \ldots, r) \qquad (21.91)$$

($\delta_{\lambda\nu} = 1$ pentru $\nu = \lambda$ şi $\delta_{\lambda\nu} = 0$ pentru $\nu \neq \lambda$). Condiţia de compatibilitate a acestui sistem rezidă în egalitatea cu zero a determinantului de rang r construit cu ajutorul coeficienţilor acestuia :

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} \ldots & D_{1r} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 \ldots & D_{2r} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ D_{r1} & D_{r2} & D_{rr} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \qquad (21.92)$$

Determinantul (21.92) reprezintă o ecuaţie de gradul r în raport cu ω^2, denumită ecuaţie seculară *, ale cărei rădăcini dau cele r frecvenţe ale vibraţiilor normale

$$\omega^{(1)}, \quad \omega^{(2)}, \ldots, \omega^{(r)}. \qquad (21.93)$$

Introducerea frecvenţelor $\omega^{(i)^2}$ în sistemul de ecuaţii (21.91) permite găsirea valorilor corespunzătoare ale amplitudinilor

$$q_{10}^{(i)}, \quad q_{20}^{(i)}, \ldots, q_{r0}^{(i)}, \qquad (21.94)$$

care determină forma vibraţiei normale date.

În felul acesta, cea de-a doua etapă de rezolvare a problemei mecanice privind vibraţiile normale ale moleculei constă în rezolvarea ecuaţiei seculare de gradul r (21.92) în vederea găsirii frecvenţelor vibraţiilor şi în rezolvarea sistemului de r ecuaţii liniare omogene (21.91) în vederea găsirii formei vibraţiilor. Pentru rezolvarea primei etape a problemei — construirea ecuaţiei seculare (21.92) — este necesar să se găsească coeficienţii de interacţiune totală $D_{\lambda\nu}$ utilizînd formula

$$D_{\lambda\nu} = \sum_{\mu=1}^{r} A_{\lambda\mu} k_{\mu\nu} \quad (\mu = 1, 2, \ldots, r). \qquad (21.95)$$

Coeficienţii cinematici $A_{\lambda\mu}$ care intervin în formula (21.95) se determină cu ajutorul formulelor generale discutate mai în amănunt în paragraful următor şi pot fi găsiţi în formă numerică pentru o moleculă cu mase atomice cunoscute şi parametri cunoscuţi (valorile distanţelor şi unghiurilor) pentru configuraţia de echilibru.

Coeficienţii dinamici $k_{\mu\nu}$ — constantele de forţă — care intervin în formula (21.95) pot fi, în principiu, găsiţi pe bază de calcul conform mecanicii cuantice. Totuşi, chiar pentru cele mai simple molecule, metoda mecanicii cuantice duce la calcule laborioase, şi pentru determinarea constantelor de forţă devine necesară utilizarea unor metode semiempirice, bazate pe valorile experimentale ale frecvenţelor vibraţiilor.

Problema calculului numeric al vibraţiilor unei molecule oarecare poate fi rezolvată numai în cazul în care valorile constantelor de forţă au fost găsite din date privind alte molecule cu structură similară.

---

* Ecuaţii de tip similar se întîlnesc în mecanica cerească cu ocazia rezolvării problemelor privind perturbările seculare ale mişcărilor planetelor.

Dacă valorile constantelor de forță nu se cunosc pentru molecula considerată, găsirea coeficienților de interacțiune totală se reduce la înmulțirea coeficienților cinematici dați sub forma numerică prin constantele de forță, tratate drept necunoscute ce urmează a fi determinate. Valorile lor trebuie astfel alese, încît ecuația seculară (21.92) să dea cu ocazia rezolvării ei frecvențe care să coincidă cu cele găsite experimental. Vom reveni mai tîrziu la problema determinării valorilor constantelor de forță (vezi cap. 23, p. 842).

§ 21.5. COEFICIENȚII DE INTERACȚIUNE CINEMATICĂ ȘI CONSTRUIREA ECUAȚIILOR SECULARE

Să analizăm mai în amănunt coeficienții de interacțiune cinematică $A_{\lambda\mu}$ și construirea cu ajutorul lor a ecuațiilor seculare. Fiecare coeficient $A_{\lambda\mu}$ determină influența reciprocă a coordonatelor x_λ și x_μ, adică a diverselor legături și unghiuri, influență care, în cazul general, depinde atît de masele atomilor, cît și de așezarea reciprocă a legăturilor și unghiurilor în cauză *. Coeficienții $A_{\lambda\mu}$ prezintă două proprietăți fundamentale **.

1. Valoarea unui coeficient $A_{\lambda\mu}$ dat depinde numai de caracteristicile legăturilor și unghiurilor ale căror variații se determină cu ajutorul coordonatelor x_λ și x_μ, însă nu depinde de caracteristicile tuturor celorlalte legături și unghiuri (a căror variație este dată de coordonatele x_ν, unde $\nu \neq \lambda$ și μ). Prin aceasta, coeficienții $A_{\lambda\mu}$ diferă de coeficienții $M_{\lambda\mu}$ din expresia energiei cinetice (vezi (21.43)) care nu se bucură de o asemenea proprietate de *invarianță*. În particular, în cazul discutat mai înainte, cel al vibrațiilor unei molecule triatomice liniare, coeficienții diagonali A_{11} și A_{22} corespunzători legăturilor A—B și B—C depind, în conformitate cu (21.73), numai de masele celor doi atomi care formează legătura (A_{11} de M_A și M_B, A_{22} de M_B și M_C), iar coeficienții M_{11} și M_{22}, în conformitate cu (21.61), de masele tuturor celor trei atomi (M_{11} depinde nu numai de M_A și M_B, ci și de M_C, iar M_{22} depinde nu numai de M_B și M_C, ci și de M_A).

2. Sînt diferiți de zero numai coeficienții $A_{\lambda\mu}$ care caracterizează interacțiunea cinematică dintre legături sau unghiuri care au cel puțin un atom comun și în expresiile acestor coeficienți intervin numai masele atomilor comuni. De exemplu, pentru molecula ABCD, reprezentată în figura 21.10, este diferit de zero coeficientul de interacțiune (q_{BA}, α_{AC}) al legăturii B—A cu unghiul A—B—C, una dintre laturile căruia este legătura în cauză și în a cărui expresie intervin masele atomilor comuni A și B; de asemenea diferit de zero este coeficientul de interacțiune (q_{CD}, α_{AC}) al legăturii C—D cu unghiul A—B—C, care conține masa atomului comun C. Coeficientul de interacțiune (q_{BA}, q_{CD}) dintre legăturile B—A și C—D care

* Pentru mai multă precizie vom vorbi despre legături, însă tot ceea ce urmează se referă și la distanțele dintre atomi nelegați între ei prin forțe de valență (chimice).

** Vezi [55], vol. I, cap. 5 și 6.

nu au un atom comun, este nul. Valorile înseși ale coeficienților diferiți de zero nu depind de loc, în baza invarianței lor, de existența în moleculă a altor legături și unghiuri; de exemplu, existența sau lipsa legăturii C—D nu influențează asupra valorii coeficientului de interacțiune (q_{BA}, α_{AC}).

Putem găsi forma explicită a coeficienților $A_{\lambda\mu}$ pentru diversele combinații de legături și unghiuri. În cazul moleculelor neciclice se obțin

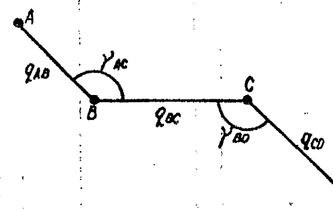


Fig. 21.10. — Moleculă de tip ABCD.

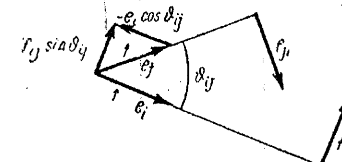


Fig. 21.11. — Introducerea vectorilor *f*.

11 combinații de legături și unghiuri (formate de legături vecine), pentru care coeficienții $A_{\lambda\mu}$ sînt diferiți de zero. Formulele corespunzătoare pentru acești coeficienți sînt prezentate în tabela 21.1. În tabelă sînt date de asemenea grafice explicative pentru fiecare caz; atomii, comuni pentru legăturile și unghiurile în interacțiune, sînt marcați cu cerculețe pline, ceilalți cu cerculețe albe.

Formulele sînt scrise sub formă vectorială, iar în cazurile cele mai simple și sub formă dezvoltată. Cu acest prilej s-au utilizat următorii vectori care caracterizează configurația normală, vectori reprezentați în graficele epxlicative cu ajutorul unor săgeți:

1) vectorul-unitate $\mathbf{e}_i$, orientat de-a lungul legăturii i;

2) vectorul-unitate $\mathbf{f}_{ij}$, perpendicular pe legătura i, situat în planul unghiului ij și orientat dinspre legătura i înspre legătura j (fig. 21.11);

3) vectorul

$$\mathbf{F}_{ij} = \frac{\mathbf{f}_{ij}}{\rho_{0i}} + \frac{\mathbf{f}_{ji}}{\rho_{0j}}, \qquad (21.96)$$

în care ρ_{0i} și ρ_{0j} sînt lungimile de echilibru ale legăturilor i și j. El este situat în planul unghiului ij și pentru $\rho_{0i} = \rho_{0j}$ este orientat de-a lungul bisectoarei acestui unghi (vezi, de exemplu, graficul explicativ pentru interacțiunea unghiului cu el însuși).

În formule intervin valorile M_i ale maselor atomilor, valorile de echilibru ρ_{0i} ale lungimilor legăturilor și produsele vectorilor $\mathbf{e}_i$, $\mathbf{f}_{ij}$ și $\mathbf{F}_{ij}$, care pot fi exprimate prin valorile de echilibru ϑ_{ij} ale unghiurilor dintre legături și prin valorile de echilibru ale lungimilor legăturilor.

Vectorul $\mathbf{f}_{ij}$ se exprimă prin vectorii-unitate $\mathbf{e}_i$ și $\mathbf{e}_j$ cu ajutorul formulei

$$\mathbf{f}_{ij} = \frac{1}{\sin\vartheta_{ij}} (\mathbf{e}_j - \mathbf{e}_i \cos\vartheta_{ij}). \qquad (21.97)$$

Tabela 21.1

Coeficienții de interacțiune cinematică

Tipul de interacțiune	Nr. crt.	Coordonatele care interacționează	Schiță explicativă	Valoarea coeficientului de interacțiune
Interacțiunea legăturii cu ea însăși	1	(q, q)		$\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$
Interacțiunea a două legături	2	$(q_1; q_2)$		$\frac{1}{M_0} \mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 = \frac{1}{M_0} \cos \varphi_{12}$
Interacțiunea legăturii cu unghiul format de legătura respectivă	3	(q_1, α_{12})		$-\frac{1}{M_0\rho_2} \mathbf{e}_1\mathbf{f}_{21} = -\frac{1}{M_0\rho_2} \sin \varphi_{12}$
Interacțiunea legăturii cu unghiul ce are un atom comun cu legătura	4	(q_1, α_{23})		$-\frac{1}{M_0} \mathbf{e}_1\mathbf{F}_{23}$
	5	(q_1, α_{23})		$\frac{1}{M_0\rho_2} \mathbf{e}_1\mathbf{f}_{23}$
Interacțiunea unghiului cu el însuși	6	$(\alpha_{12}, \alpha_{12})$		$\frac{1}{M_0} \mathbf{F}_{12}^2 + \frac{1}{M_1\rho_1^2} \mathbf{f}_{12}^2 + \frac{1}{M_2\rho_2^2} \mathbf{f}_{21}^2 = \frac{1}{M_0}\left(\frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2} - \frac{2}{\rho_1\rho_2}\cos\varphi_{12}\right) + \frac{1}{M_1\rho_1^2} + \frac{1}{M_2\rho_2^2}$
Interacțiunea unghiurilor care au doi atomi comuni	7	$(\alpha_{12}, \alpha_{13})$		$\frac{1}{M_0} \mathbf{F}_{12}\mathbf{F}_{13} + \frac{1}{M_1\rho_1^2} \mathbf{f}_{12}\mathbf{f}_{13}$
	8	$(\alpha_{12}, \alpha_{13})$		$-\frac{1}{M_2\rho_1} \mathbf{F}_{12}\mathbf{f}_{13} - \frac{1}{M_3\rho_1} \mathbf{F}_{13}\mathbf{f}_{12}$
Interacțiunea unghiurilor care au un singur atom comun	9	$(\alpha_{12}, \alpha_{34})$		$\frac{1}{M_0} \mathbf{F}_{12}\mathbf{F}_{34}$
	10	$(\alpha_{12}, \alpha_{34})$		$-\frac{1}{M_0\rho_3} \mathbf{F}_{12}\mathbf{f}_{34}$
	11	$(\alpha_{12}, \alpha_{34})$		$\frac{1}{M_0\rho_1\rho_3} \mathbf{f}_{12}\mathbf{f}_{34}$

Notații: $\mathbf{e}_\lambda$ — vector unitar după direcția legăturii λ; $f_{\lambda\mu}$ — vector unitar în planul $(\lambda\mu)$, perpendicular pe legătura λ; $F_{\lambda\mu} = \frac{1}{\rho_\lambda} f_{\lambda\mu} + \frac{1}{\rho_\mu} f_{\mu\lambda}$; M — masele atomilor; ρ_λ — lungimea legăturii; $\varphi_{\lambda\mu}$ — unghiul dintre legăturile λ și μ.

Într-adevăr, adăugînd la vectorul $\mathbf{e}_j$ vectorul $-\mathbf{e}_i \cos\vartheta_{ij}$ (fig. 21.11), obținem un vector de lungime $\sin\vartheta_{ij}$, perpendicular pe $\mathbf{e}_i$ și situat în planul unghiului ij, adică

$$\mathbf{f}_{ij} \sin\vartheta_{ij} = \mathbf{e}_j - \mathbf{e}_i \cos\vartheta_{ij}, \tag{21.98}$$

de unde și rezultă (21.97).

Utilizînd formulele (21.97) și (21.96), putem ușor calcula toate produsele în care intervin vectorii $\mathbf{f}_{ij}$ și $\mathbf{F}_{ij}$ ținînd seama de unghiurile dintre vectorii $\mathbf{e}_i$, adică dintre direcțiile legăturilor corespunzătoare configurației de echilibru a moleculei.

Tabela 21.1 permite să se găsească fără dificultăți valorile coeficienților $A_{\lambda\mu}$ pentru cazurile concrete. Astfel, pentru o moleculă triatomică liniară, valorile coeficienților A_{11} și A_{22} (vezi (21.73)) pentru interacțiunile (q_1, q_1) și (q_2, q_2) se găsesc imediat din tabelă, iar valoarea coeficientului A_{12} pentru interacțiunea (q_1, q_2) se obține dacă se ia $\cos\vartheta_{12} = -1$ (în acest caz $\mathbf{e}_1$ și $\mathbf{e}_2$ au direcții arbitrare).

Deducerea expresiilor pentru coeficienții de acțiune cinematică este bazată pe construirea directă a ecuațiilor de mișcare care leagă accelerațiile $\ddot{x}_\lambda$ de forțele generalizate $F_\lambda = -\dfrac{\partial U}{\partial x_\lambda}$ în coordonate de vibrație naturale.

În cazul moleculei triatomice liniare, coeficienții se determină după această metodă în felul următor. Ecuațiile de mișcare a atomilor A, B și C (vezi fig. 21.9, p. 743) sînt de forma

$$M_A\ddot{x}_A = F_A = -\frac{\partial U}{\partial x_A}, \quad M_B\ddot{x}_B = F_B = -\frac{\partial U}{\partial x_B}, \quad M_C\ddot{x}_C = F_C = -\frac{\partial U}{\partial x_C}. \tag{21.99}$$

Energia potențială este o funcție de coordonate $q_1 = x_B - x_A$ și $q_2 = x_C - x_B$ (vezi (21.58) și (21.59)), adică $U(q_1, q_2) = U(x_B - x_A,\ x_C - x_B)$; în cele ce urmează nu este necesară scrierea formei explicite (21.58).

Tratînd U ca o funcție compusă, avem

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x_A} &= -\frac{\partial U}{\partial q_1}\frac{\partial q_1}{\partial x_A} = \frac{\partial U}{\partial q_1},\\ \frac{\partial U}{\partial x_B} &= -\frac{\partial U}{\partial q_1}\frac{\partial q_1}{\partial x_B} - \frac{\partial U}{\partial q_2}\frac{\partial q_2}{\partial x_B} = -\frac{\partial U}{\partial q_1} + \frac{\partial U}{\partial q_2},\\ \frac{\partial U}{\partial x_C} &= -\frac{\partial U}{\partial q_2}\frac{\partial q_2}{\partial x_C} = -\frac{\partial U}{\partial q_2}, \end{aligned}\right\} \tag{21.100}$$

ceea ce dă sistemul de ecuații

$$M_A\ddot{x}_A = \frac{\partial U}{\partial q_1}, \quad M_B\ddot{x}_B = -\frac{\partial U}{\partial q_1} + \frac{\partial U}{\partial q_2}, \quad M_C\ddot{x}_C = -\frac{\partial U}{\partial q_2}. \tag{21.101}$$

Împărțind aceste ecuații prin M_A, M_B și respectiv, M_C, și scăzînd prima ecuație din cea de-a doua și cea de-a doua din cea de-a treia, obținem

$$\left.\begin{aligned} \ddot{q}_1 &= \ddot{x}_B - \ddot{x}_A = -\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\frac{\partial U}{\partial q_1} + \frac{1}{M_B}\frac{\partial U}{\partial q_2},\\ \ddot{q}_2 &= \ddot{x}_C - \ddot{x}_B = \left(\frac{1}{M_B}\frac{\partial U}{\partial q_1} - \left(\frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C}\right)\frac{\partial U}{\partial q_2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{21.102}$$

Coeficienții care leagă accelerația $\ddot{q}_\lambda$ de forța generalizată $-\dfrac{\partial U}{\partial q_\mu}$ sînt tocmai coeficienții căutați $A_{\lambda\mu}$ $\left(\text{vezi (21.70), în care, conform cu (21.58), } -k_{11}q_1 - k_{12}q_2 = -\dfrac{\partial U}{\partial q_1} \text{ și } -k_{21}q_1 - k_{22}q_2 = -\dfrac{\partial U}{\partial q_2}\right)$ și obținem

$$A_{11} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} = \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}, \quad A_{22} = \frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} = \frac{M_B + M_C}{M_B M_C}, \quad A_{12} = A_{21} = -\frac{1}{M_B},$$

adică ajungem din nou la expresiile (21.73), însă pe o cale incomparabil mai simplă.

Din deducerea de mai sus se vede că coeficientul nediagonal $A_{12} = A_{21}$ nu este nul, deoarece de x_B depinde atît q_1, cît și q_2 din argumentul funcției $U(q_1, q_2)$; interacțiunea se realizează prin intermediul atomului B, care participă simultan la variațiile ambelor legături A—B și B—C.

În cazul unei molecule poliatomice oarecare, coeficienții $A_{\lambda\mu}$ se determină cel mai simplu prin metoda vectorială, dacă pentru cazul micilor oscilații scriem coordonatele normale sub forma

$$x_\lambda = \sum_i \mathbf{E}_{\lambda i}\,\mathbf{r}_i, \tag{21.103}$$

unde $\mathbf{r}_i$ reprezintă deplasarea din poziția de echilibru a celui de al i-lea atom, iar $\mathbf{E}_{\lambda i}$ niște vectori care pot fi determinați dacă se cunoaște configurația de echilibru.

În particular, variația lungimii legăturii dintre doi atomi A și B este

$$q_\lambda = \mathbf{e}_\lambda(\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A) = \mathbf{e}_{AB}(\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A) \tag{21.104}$$

(vezi fig. 21.12; ca urmare a micimii unghiului de rotire a legăturii, proiecția micii deplasări $\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A$ se consideră egală cu mărimea deplasării însăși), iar variația α_μ a unghiului B—A—C dintre două legături A—B și A—C este

$$\alpha_\mu = \frac{(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B)\,\mathbf{f}_{BC}}{\rho_{AB}} + \frac{(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_C)\,\mathbf{f}_{CB}}{\rho_{AC}} \tag{21.105}$$

(vezi fig. 21.13; $\alpha_\mu = -\varphi_B - \varphi_C$, unde micile unghiuri φ_B și φ_C sînt egale cu raportul dintre $(\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A)\,\mathbf{f}_{BC}$ și ρ_{AB} și respectiv $(\mathbf{r}_C - \mathbf{r}_A)\,\mathbf{f}_{CB}$ și ρ_{AC}, iar $\mathbf{f}_{BC}$ și $\mathbf{f}_{CB}$ sînt niște vectori determinați mai sus, vezi p. 751; ρ_{AB} și ρ_{AC} sînt lungimile de echilibru ale legăturilor).

Ecuațiile de mișcare, scrise sub formă vectorială, se prezintă astfel

$$M_i\ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i U(x_1, x_2, \ldots, x_r) = -\nabla_i U(x_\lambda), \tag{21.106}$$

unde U este o funcție de coordonate naturale. Ținînd seama de (12.103), gradientul energiei potențiale în raport cu r_i este

$$\nabla_i U(x_\lambda) = \sum_\mu \frac{\partial U}{\partial x_\mu}\nabla_i x_\mu = \sum_\mu \frac{\partial U}{\partial x_\mu}\mathbf{E}_{\mu i}\,^{*}. \tag{21.107}$$

În conformitate cu (21.106) și (21.107),

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{1}{M_i}\sum_\mu \frac{\partial U}{\partial x_\mu} E_{\mu i}. \tag{21.108}$$

* După cum se știe, $\nabla U(\varphi) = \dfrac{\partial U}{\partial \varphi}\nabla\varphi$, iar $\nabla(\mathbf{A}_0, \mathbf{r})$, unde $\mathbf{A}_0$ este un vector constant, egal pur și simplu cu $\mathbf{A}_0$.

Trecînd și în membrul întîi al ecuației la coordonate relative, obținem

$$\ddot{x}_\lambda = \sum_i \mathbf{E}_{\lambda i} \ddot{\mathbf{r}}_i = - \sum_{i\mu} \frac{\mathbf{E}_{\lambda i} \mathbf{E}_{\mu i}}{M_i} \frac{\partial U}{\partial x_\mu} = - \sum_\mu A_{\lambda\mu} \frac{\partial U}{\partial x_\mu} = \sum_{\mu\nu} A_{\lambda\mu} k_{\mu\nu} x_\nu , \tag{21.109}$$

unde

$$A_{\lambda\mu} = \sum_i \frac{\mathbf{E}_{\lambda i} \mathbf{E}_{\mu i}}{M_i} . \tag{21.110}$$

Însumarea din (21.110) se face în raport cu toți atomii pentru care $\mathbf{E}_{\lambda i}$ și $\mathbf{E}_{\mu i}$ sînt simultan diferiți de zero, adică în raport cu atomii comuni pentru coordonatele x_λ și x_μ. Formula (21.110)

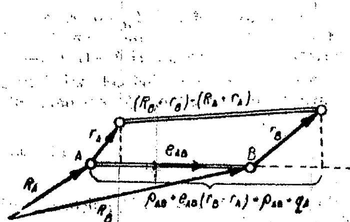


Fig. 21.12. — Modificarea lungimii legăturii.

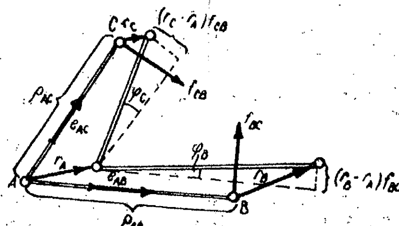


Fig. 21.13. — Modificarea unghiului dintre două legături.

reprezintă expresia generală a coeficienților de interacțiune cinematică, care permite găsirea foarte simplă a valorii lor dacă se cunosc $\mathbf{E}_{\lambda i}$ și $\mathbf{E}_{\mu i}$. De exemplu, pentru interacțiunea legăturii cu ea însăși, în conformitate cu (21.104), $\mathbf{E}_{\lambda A} = - \mathbf{e}_{AB}$ și $\mathbf{E}_{\lambda B} = \mathbf{e}_{AB}$ și

$$A_{\lambda\lambda} = \frac{\mathbf{E}^2_{\lambda A}}{M_A} + \frac{\mathbf{E}^2_{\lambda B}}{M_B} = \frac{\mathbf{e}^2_{AB}}{M_A} + \frac{\mathbf{e}^2_{AB}}{M_B} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} ; \tag{21.111}$$

pentru interacțiunea lgăturii A—B cu unghiul B—A—C (atomii comuni A și B), în conformitate cu (21.105), $\mathbf{E}_{\mu A} = \frac{\mathbf{f}_{BC}}{\rho_{AB}} + \frac{\mathbf{f}_{CB}}{\rho_{AC}}$, $\mathbf{E}_{\mu B} = - \frac{\mathbf{f}_{BC}}{\rho_{AB}}$, și, cum $\mathbf{e}_{AB} \mathbf{f}_{BC} = 0$ (vezi fig. 21.11 și 21.13), avem

$$A_{\lambda\mu} = \frac{\mathbf{E}_{\lambda A} \mathbf{E}_{\mu A}}{M_A} + \frac{\mathbf{E}_{\lambda B} \mathbf{E}_{\mu B}}{M_B} = \frac{\mathbf{e}_{AB} \mathbf{f}_{CB}}{M_A \rho_{AC}} , \tag{21.112}$$

ceea ce dă expresia din tabela, 21.1 dacă notăm

$$\mathbf{e}_{AB} = \mathbf{e}_1 , \mathbf{f}_{CB} = \mathbf{f}_{21} , M_A = M_O \text{ și } \rho_{AC} = \rho_2 .$$

După găsirea expresiilor de tipul (21.103) pentru variațiile χ ale unghiurilor dintre legături care nu au atomi comuni și pentru variațiile unghiurilor φ care descriu ieșirea legăturilor din anumite plane (vezi fig. 21.8, p. 740) în afara coeficienților de interacțiune dintre legături și unghiuri corespunzătoare legăturilor vecine, putem calcula coeficienții de interacțiune și pentru coordonatele χ și φ.

La construirea ecuațiilor seculare, coeficienții de interacțiune cinematică se scriu de obicei sub formă de tabelă. Tot astfel se procedează și cu coeficienții de interacțiune dinamică — constantele de forță (tabela

constantelor de forță se scrie fie sub formă numerică dacă valorile lor se cunosc, fie sub formă literară dacă valorile urmează a fi determinate). Cu ajutorul formulelor (21.95) se determină coeficienții de interacțiune totală; dacă aceștia se așază sub formă de tabelă, atunci pentru obținerea ecuației seculare este suficient să adăugăm termenilor diagonali $-\omega^2$ și să egalăm cu zero determinantul respectiv.

Drept exemplu putem analiza cazul unei molecule triatomice neliniare XYZ (fig. 21.7, p. 737), a cărei configurație de echilibru se caracterizează prin lungimile de echilibru ale legăturilor $\rho_{10} = \rho_{XY}$, $\rho_{20} = \rho_{XZ}$ și prin unghiul de echilibru φ_0.

Cu ocazia introducerii coordonatelor naturale q_1, q_2 și α, tabela coeficienților cinematici $A_{\lambda\mu}$ (în conformitate cu tabela 21.1) este de forma

$$\begin{array}{c|ccc|} & q_1 & q_2 & \alpha \\ q_1 & \frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y} & -\frac{1}{M_X} & -\frac{1}{M_X \rho_1} \cos \varphi_0 \\ q_2 & -\frac{1}{M_X} & \frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Z} & -\frac{1}{M_X \rho_2} \cos \varphi_0 \\ \alpha & -\frac{1}{M_X \rho_1} \cos \varphi_0 & -\frac{1}{M_X \rho_2} \cos \varphi_0 & \frac{1}{M_X}\left(\frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2} - \frac{2}{\rho_1 \rho_2} \cos \varphi_0\right) + \frac{1}{M_Y \rho_1^2} + \frac{1}{M_Z \rho_2^2} \end{array} . \tag{21.113}$$

În conformitate cu (21.35), tabela coeficienților dinamici este

$$\begin{array}{c|ccc|} & q_1 & q_2 & \alpha \\ q_1 & k_{q_1} & h & A_1 \\ q_2 & h & k_{q_2} & A_2 \\ \alpha & A_1 & A_2 & k_\alpha \end{array} . \tag{21.114}$$

Înmulțind coeficienții cinematici și cei dinamici între ei în conformitate cu (21.95) *, găsim coeficienții de interacțiune totală și ecuația seculară corespunzătoare

$$\begin{vmatrix} A_{11}k_{q_1} + A_{12}h + A_{13}A_1 - \omega^2 & A_{11}h + A_{12}k_{q_2} + A_{13}A_2 & A_{11}A_1 + A_{12}A_2 + A_{13}k_\alpha \\ A_{21}k_{q_1} + A_{22}h + A_{23}A_1 & A_{21}h + A_{22}k_{q_2} + A_{23}A_2 - \omega^2 & A_{21}A_1 + A_{22}A_2 + A_{23}k_\alpha \\ A_{31}k_q + A_{32}h + A_{33}A_1 & A_{31}h + A_{32}k_{q_2} + A_{33}A & A_{31}A_1 + A_{32}A_2 + A_{33}k_\alpha - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{21.115}$$

în care valorile numerice ale coeficienților cinematici (21.113) sînt notate cu A_{11}, A_{22}, A_{33}, $A_{12} = A_{21}$, $A_{13} = A_{31} = A_{31}$ și $A_{23} = A_{32}$.

* Fiecare rînd al matricei (21.113) se înmulțește cu fiecare coloană a matricei (21.117) (vezi (21.78)).

§ 21.6. PROPRIETĂȚILE ECUAȚIEI SECULARE ȘI METODELE EI DE REZOLVARE

Să analizăm unele proprietăți ale ecuației seculare. Ecuația seculară, scrisă sub forma (21.92), se bucură de proprietatea importantă că, dacă toate elementele nediagonale $D_{\lambda\nu}$ ($\nu \neq \lambda$) sînt nule, atunci frecvențele vibrațiilor au valorile

$$\omega_0^{(1)^2} = D_{11}, \quad \omega_0^{(2)^2} = D_{22}, \ldots, \quad \omega_0^{(r)^2} = D_{rr}. \tag{21.116}$$

Obținem astfel o anumită aproximație pentru frecvențele vibrațiilor, aproximația de ordin zero *.

Dacă elementele nediagonale sînt mici în valoare absolută față de diferența valorilor elementelor diagonale

$$|D_{\lambda\nu}| \ll |D_{\lambda\lambda} - D_{\nu\nu}|, \tag{21.117}$$

atunci aproximația de ordin zero dă rezultate bune și aceste rezultate mai pot fi îmbunătățite.

Pentru simplitate vom considera cazul ecuației seculare de gradul doi pentru care a fost obținută soluția riguroasă (21.86). Vom considera că $D_{11} - D_{22} > 0$, adică $\omega_0^{(1)} > \omega_0^{(2)}$.

Soluția (21.86) poate fi scrisă sub forma

$$\omega^2 = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \frac{D_{11} - D_{22}}{2} \sqrt{1 + \frac{4 D_{12} D_{21}}{(D_{11} - D_{22})^2}}. \tag{21.118}$$

Dacă condiția (21.117) este satisfăcută, cel de-al doilea termen de sub radical este mic față de unitate și, cu o bună aproximație avem $\left(\sqrt{1+\alpha} \approx 1 + \frac{\alpha}{2}\right)$

$$\omega^2 = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \left[\frac{D_{11} - D_{22}}{2} + \frac{D_{12} D_{21}}{D_{11} - D_{22}}\right], \tag{21.119}$$

ceea ce dă soluțiile

$$\omega^{(1)^2} = D_{11} + \frac{D_{12} D_{21}}{D_{11} - D_{22}} = \omega_0^{(1)^2} + \frac{D_{12} D_{21}}{D_{11} - D_{22}}$$

și

$$\omega^{(2)^2} = D_{22} - \frac{D_{11} D_{21}}{D_{11} - D_{22}} = \omega_0^{(2)^2} - \frac{D_{12} D_{21}}{D_{11} - D_{22}}. \tag{21.120}$$

* Dacă se pornește de la ecuațiile de mișcare de tip (21.65) și de la început se caută soluția sistemului sub forma (21.81), atunci se obține un determinant care conține pe ω^2 și în elemente nediagonale, și o asemenea aproximație de zero nu apare naturală, ca în cazul determinantului (21.92).

Dacă D_{12} și D_{21} sînt de ordinul λ în comparație cu D_{11}, D_{22} și $D_{11} - D_{22}$, atunci termenul $\frac{D_{12} - D_{21}}{D_{11} - D_{22}}$ are, evident, ordinul de mărime λ^2 în comparație cu ei și de aceea dă o corecție „în a doua aproximație" (o corecție de ordinul unu ar fi prezentat-o termenii de ordin λ). Pentru $D_{12}D_{21} > 0$ (ceea ce în general, deși nu totdeauna, are loc *) frecvența mai mare $\omega_0^{(1)}$, ca urmare a interacțiunii, crește și mai mult, iar frecvența mai mică $\omega_0^{(2)}$ scade; diferența dintre aceste frecvențe se mărește. Are loc, dacă am putea spune așa, o „repulsie" a frecvențelor. Dimpotrivă, pentru $D_{12}D_{21} < 0$, diferența frecvențelor scade, ele „atrăgîndu-se". Acest rezultat calitativ rămîne valabil și aunci cînd interacțiunea nu este mică, adică condiția (21.117) nu este satisfăcută.

Se poate arăta că și în cazul general, dacă condițiile (21.117) sînt satisfăcute, sînt valabile formule analoge cu (21.120), iar valorile aproximative ale frecvențelor sînt

$$\omega^{(\lambda)^2} = D_{\lambda\lambda} + \sum_{\nu \neq \lambda} \frac{D_{\lambda\nu} D_{\nu\lambda}}{D_{\lambda\lambda} - D_{\nu\nu}}. \tag{21.121}$$

În cazul în care una dintre frecvențe diferă mult de toate celelalte, formula (21.121) este valabilă și pentru ea, chiar dacă pentru alte perechi de frecvențe relația (21.117) nu este satisfăcută. Pentru o asemenea frecvență, forma vibrațiilor se caracterizează prin aceea că **

$$x_{\lambda 0} \gg x_{\nu 0} \quad (\nu \neq \lambda), \tag{21.122}$$

adică în primul rînd variază numai coordonata x_λ.

Un asemenea caz poate avea loc atunci cînd în moleculă există o singură legătură care conține un atom de hidrogen, fapt care conduce la o valoare mare a lui $D_{\lambda\lambda}$ $\left(D_{\lambda\lambda} = \frac{h_{\lambda\lambda}}{M_H}\right)$. Asupra frecvenței vibrațiilor unei asemenea legături influențează în mică măsură interacțiunile cu alte legături și unghiuri, iar vibrația însăși se concentrează în cea mai mare parte asupra acestei legături.

În cazul cînd coeficienții de interacțiune totală ai unei grupe de coordonate cu altă grupă de coordonate sînt mici, vibrațiile grupelor respective oarecum se separă. În particular, în cazul existenței unei serii de legături C—H din moleculele de hidrocarburi, vibrațiile acestor legături pot fi aproximativ separate de celelalte vibrații.

Dacă diferențele $D_{\lambda\lambda} - D_{\nu\nu}$ nu satisfac condiția (21.117) chiar dacă valorile lor absolute nu sînt prea mari, rolul interacțiunilor devine destul de important și frecvențele reale ale vibrațiilor diferă mult de frecvențele vibrațiilor calculate în aproximația de ordin zero.

* Așa cum s-a menționat mai sus (vezi p. 747), $D_{12} \neq D_{21}$.
** În cazul $r = 2$, aceasta se vede din formula (21.88); un rezultat analog se obține și în cazul general.

Destul de important este cazul cînd în aproximația de ordin zero frecvențele coincid, adică $D_{\lambda\lambda} = D_{\nu\nu}$, ceea ce se întîmplă cînd în molecule există legături și unghiuri identice. Acest caz poate fi de asemenea tratat, utilizînd exemplul ecuației seculare de gradul doi. Să presupunem că $D_{11} = D_{22} = D$ și $D_{12} = D_{21}$ *. Soluția (21.86) capătă forma foarte simplă

$$\omega^2 = D_0 \pm D_{12}, \tag{21.123}$$

adică în locul unei singure frecvențe din aproximația de ordin zero se obțin două: una mai mare, alta mai mică; are loc o despicare a frecvențelor. Drept exemplu pot servi vibrațiile de valență ale moleculei CO_2, analoge vibrațiilor a două pendule identice legate (vezi (21.10); $\beta = D_0$, $\gamma = -D_{12}$).

Un rezultat analog se obține și în cazul coincidenței celor n coeficienți $D_{\lambda\lambda}$ ($n \geqslant 3$). În locul celor n frecvențe egale din aproximația de ordin zero se obțin n frecvențe diferite între ele; de observat că ordinul de mărime al despicării este determinat de ordinul de mărime al coeficienților de interacțiune $D_{\lambda\nu}$ dintre coordonatele identice.

Pentru aflarea frecvențelor de vibrație reale care diferă, de regulă, mult de frecvențele aproximației de ordin zero, este nevoie să se rezolve ecuații seculare de grade superioare. Pentru rezolvarea numerică a unor asemenea ecuații au fost elaborate metode speciale și actualmente se utilizează cu succes mașinile electronice de calcul, care permit găsirea rapidă a rădăcinilor ecuațiilor seculare de grade foarte înalte, pînă la ordinul cîtorva zeci. Concomitent pot fi obținute și soluțiile sistemului de ecuații (21.91) pentru determinarea rapoartelor dintre amplitudinile vibrațiilor, adică pentru determinarea formei vibrațiilor.

Rezolvarea sub formă numerică a ecuațiilor seculare de grade superioare se poate face prin procedee diferite. În particular, într-o serie de cazuri este rațional să se utilizeze metoda diagonalizării consecutive [307], conform căreia, utilizîndu-se transformări liniare consecutive pentru perechi de coordonate x_λ, x_ν se reușește să se distrugă în ecuația seculară elementele nediagonale, începînd cu cele mai mari. Pentru determinarea concomitentă a rădăcinilor ecuației seculare și a formei vibrațiilor pot fi utilizate metodele de iterație care permit ca, pe calea repetării unei anumite operații, să se treacă de la valorile aproximative ale mărimilor căutate la altele mai riguroase, de exemplu metodele de iterație ale lui Gopstein [308] și mai ales Maianț [309] (pentru un articol de ansamblu asupra diverselor metode vezi [55], vol. I, cap. 8). În funcție de diversele metode de rezolvare a ecuațiilor seculare se face și programarea calculelor la mașinile electronice de calcul.

Sub forma algebrică, rezolvarea ecuațiilor seculare de grade superioare este practic imposibilă (asemenea ecuații se obțin atunci cînd trebuie determinate constantele de forță necunoscute, vezi sfîrșitul § 21.4, p. 750). De aceea este foarte importantă reducerea gradului ecuațiilor seculare care urmează a fi rezolvate. Dacă molecula prezintă o simetrie, reducerea gradului ecuațiilor se face automat. Cu acest prilej, vibrațiile moleculei se împart în vibrații de diverse tipuri de simetrie și pentru fiecare tip de simetrie problema se rezolvă separat. Clasificarea vibrațiilor după tipurile de simetrie are o mare importanță și la interpretarea spectrelor; de tipurile de simetrie ale vibrațiilor depind regulile de selecție pentru tranzițiile de vibrație atît în absorbție și emisie, cît și în efect Raman. Din cauza importanței problemei simetriei vibrațiilor moleculelor, aceasta va fi tratată în amănunt în capitolul următor.

* În cazul unor legături și unghiuri identice, $A_{11} = A_{22}$ și $k_{11} = k_{22}$; de aceea, în conformitate cu (21.77), avem simultan

$D_{11} = A_{11}k_{11} + A_{12}k_{21} = A_{22}k_{22} + A_{21}k_{12} = D_{22}$ și $D_{12} = A_{11}k_{12} + A_{12}k_{22} = A_{22}k_{21} + A_{21}k_{11} = D_{21}$;

cu această ocazie s-a ținut seama de faptul că $k_{12} = k_{21}$ și $A_{12} = A_{21}$ (vezi (21.65) și nota de la p. 745).

§ 21.7. ANARMONICITATEA VIBRAȚIILOR MOLECULELOR POLIATOMICE

În cazul vibrațiilor moleculelor poliatomice, ca și în cazul vibrațiilor celor biatomice, trebuie ținut seama de anarmonicitatea care se manifestă cu atît mai intens cu cît energia de vibrație ce revine diverselor vibrații normale este mai mare. Această anarmonicitate este condiționată de deosebirea forțelor reale din moleculă de cele cvasielastice. În mod corespunzător, nici energia potențială nu este o funcție pur pătratică de forma (21.28).

Dacă se ține seama de anarmonicitate, atunci, în cazul general, energia de vibrație a moleculei nu se determină cu ajutorul formulei (21.14), care conține numai termeni liniari în raport cu numerele cuantice de vibrație, ci cu ajutorul formulei

$$E_{v_1, v_2, v_3, \ldots} = \sum_i \nu_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_{\substack{ik \\ (k \geqslant i)}} d_{ik} \left(v_i + \frac{1}{2}\right)\left(v_k + \frac{1}{2}\right), \tag{21.124}$$

care în afară de termenii liniari conține și termeni pătratici.

Formula (21.124) diferă substanțial de formula (20.83) a energiei vibrațiilor unei molecule biatomice: în cea de-a doua sumă din (21.124) $\left(\text{care înlocuiește termenul } \nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \text{ din (20.83)}\right)$ există nu numai termeni diagonali de tipul $d_{ii}\left(v_i + \frac{1}{2}\right)^2$, ci și termeni nediagonali de tipul $d_{ik}\left(v_i + \frac{1}{2}\right)\left(v_k + \frac{1}{2}\right)$ ($k > i$), care caracterizează influența reciprocă dintre vibrațiile normale. Prin acestea se manifestă faptul că în cazul existenței anarmonicității se modifică nu numai fiecare vibrație normală, dar acestea din urmă încetează să mai fie independente. Însăși noțiunea de vibrație normală devine aproximativă și, în cazul unor amplitudini de vibrație foarte mari, își pierde în general sensul. Trebuie subliniat însă că în cazul unor amplitudini de vibrație nu prea mari, separarea vibrațiilor normale reprezintă o aproximație de zero rațională.

În aproximația considerată, în care este valabilă formula (21.124), coeficienții d_{ik} sînt mici în comparație cu coeficienții ν_i și rapoartele $\frac{d_{ik}}{\nu_i}$ nu depășesc cîteva sutimi, ca și raportul $x_e = \frac{x_e \nu_e}{\nu_e}$ din cazul moleculelor biatomice.

Formula (21.124) se obține analog cu formula (20.83) dacă se iau în considerare termenii de gradul al treilea și al patrulea ai dezvoltării energiei potențiale în raport cu coordonatele de vibrație. Dacă se pornește de la forma energiei potențiale exprimate în coordonate normale (vezi (21.50)), atunci, luînd în considerare acești termeni, formula în cauză poate fi scrisă sub forma

$$U(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_r) = \frac{1}{2} \sum_i k_i \xi_i^2 + \sum_{ijk} \alpha_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k + \sum_{ijkl} b_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l + \ldots \qquad (21.125)$$

Concomitent cu termenii de tipul $a_{iii}\xi_i^3$ și $b_{iiii}\xi_i^4$ apar și termeni micști de gradul al treilea și al patrulea, fapt care dovedește imposibilitatea separării exacte a energiei în părți care să depindă fiecare numai de o singură coordonată. Energia $H = T + U$ nu mai prezintă o sumă de energii aparținînd unor oscilatori independenți, chiar anarmonici.

Termenii cubici (infiniți mici de ordinul unu) și termenii de gradul al patrulea (infiniți mici de ordinul doi) dau, cu ocazia aplicării teoriei perturbațiilor din mecanica cuantică, corecții la energie de ordinul doi, fapt care conduce la apariția celei de-a doua sume din formula (21.124).

Forma complicată a formulei (21.124) în comparație cu formula (20.83) face ca luarea în considerare a anarmonicității pentru moleculele poliatomice să fie destul de dificilă; o asemenea luare în considerare poate fi efectuată numai pentru cele mai simple molecule poliatomice. Luarea în considerare a anarmonicității prezintă importanța cea mai mare în cazul moleculelor care conțin atomi de hidrogen, de exemplu în cazul moleculei de apă H_2O. În cazul moleculelor organice, în particular cel al moleculelor de hidrocarburi, anarmonicitatea trebuie luată în considerare în primul rînd cu ocazia tratării vibrațiilor de valență ale legăturilor C—H, mai ales atunci cînd acestea se compară cu legăturile C—D din combinațiile care conțin deuteriu.

Luarea în considerare aproximativă a anarmonicității pentru legăturile C—H și C—D poate fi efectuată pe calea introducerii maselor spectroscopice (vezi § 20.7, p. 716). Tratînd vibrațiile C—H și C—D drept vibrații ale atomilor H și D și luînd valoarea empirică a constantei $4A$ din formula (20.130) ca fiind egală cu 0,080, obținem masele spectroscopice

$$M'_H = 1{,}088, \quad M'_D = 2{,}128 \qquad (21.126)$$

în locul maselor obișnuite $M_H = 1{,}008$ și $M_D = 2{,}014$ $\left(\text{în unități de masă atomică } \frac{M_{O^{16}}}{16}\right)$. Valorile (21.126) ale maselor spectroscopice se utilizează frecvent în calculul vibrațiilor moleculelor organice.

Din cauza anarmonicității, vibrațiile tranzițiilor $v_i = 0 \to v_i = 1$, corespunzătoare diverselor vibrații normale, nu coincid cu *frecvențele de zero* ν_i, corespunzătoare vibrațiilor armonice.

Energia de zero a vibrațiilor este

$$E_0 = E_{0,0,\ldots,0} = \sum_i \frac{1}{2}\nu_i + \sum_{ik} \frac{1}{4} d_{ik}, \qquad (21.127)$$

iar frecvența tranziției $v_i = 0 \to v_i = 1$ este

$$\nu'_i = (\nu_{0,1})_i = E_{0,0,\ldots,1,\ldots,0} - E_0 = \nu_i + 2d_{ii} + \frac{1}{2}\sum_{j \neq i} d_{ij}. \qquad (21.128)$$

Aici coeficientul d_{ii} caracterizează anarmonicitatea vibrației normale date, iar coeficienții d_{ij} $(j \neq i)$ legătura dintre diversele vibrații normale, condiționată de anarmonicitate.

În cazul moleculei triatomice neliniare, frecvențele tranzițiilor sînt

$$\left.\begin{aligned} \nu'_1 &= \nu_1 + 2d_{11} + \frac{1}{2}d_{12} + \frac{1}{2}d_{13}, \\ \nu'_2 &= \nu_2 + 2d_{22} + \frac{1}{2}d_{12} + \frac{1}{2}d_{23}, \\ \nu'_3 &= \nu_3 + 2d_{33} + \frac{1}{2}d_{13} + \frac{1}{2}d_{23}. \end{aligned}\right\} \qquad (21.129)$$

În particular, pentru molecula de apă, diferența dintre frecvențele observate ν'_i și frecvențele de zero ν_i se constată a fi apreciabile. Avem

$$\left.\begin{aligned} &\nu'_1 = 3650{,}0\ \text{cm}^{-1}, \quad \nu'_2 = 1595{,}0\ \text{cm}^{-1}, \quad \nu'_3 = 3755{,}4\ \text{cm}^{-1}, \\ &\nu_1 = 3825{,}3\ \text{cm}^{-1}, \quad \nu_2 = 1653{,}9\ \text{cm}^{-1}, \quad \nu_3 = 3965{,}6\ \text{cm}^{-1}. \end{aligned}\right\} \qquad (21.130)$$

Rolul important al anarmonicității este determinat de faptul că, alături de tranzițiile cu $\Delta v_i = 1$, devin posibile tranzițiile cu $|\Delta v_i| > 1$, armonice superioare, similare armonicelor moleculelor biatomice, cum și *frecvențele de intercombinație*, care se obțin pentru variații simultane ale numerelor cuantice pentru două sau mai multe vibrații.

Rolul cel mai important îl joacă de obicei tranzițiile dintre starea fundamentală (0, 0, ...) și stările excitate $(v_1, v_2, \ldots)$. Pentru asemenea tranziții obținem următoarea clasificare (așa cum se obișnuiește, se indică numai starea excitată):

$$\left.\begin{array}{lll} \text{frecvențe fundamentale} & & (1,0,0,\ldots)\ (0,1,0,\ldots)\ (0,0,1,\ldots)\ldots \\ \text{armonice} & \text{prima} & (2,0,0,\ldots)\ (0,2,0,\ldots)\ (0,0,2,\ldots)\ldots \\ & \text{a doua} & (3,0,0,\ldots)\ (0,3,0,\ldots)\ (0,0,3,\ldots)\ldots \\ & & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \text{frecvențe compuse} & & (1,1,0,\ldots)\ (1,0,1,\ldots)\ (0,1,1,\ldots)\ldots \\ & & (2,1,0,\ldots)\ (1,2,0,\ldots)\ (2,0,1,\ldots)\ldots \\ & & (1,1,1,0,\ldots)\ (1,1,0,1,\ldots)\ldots \\ & & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \qquad (21.131)$$

În felul acesta se obține un mare număr de tranziții posibile. Vom reveni asupra problemei armonicelor și a frecvențelor de intercombinație cu ocazia tratării spectrelor de vibrație ale moleculelor poliatomice (vezi cap. 23, p. 807).

În acest paragraf, tratarea anarmonicității se referă la cazul în care toate frecvențele vibrațiilor sînt diferite. În cazul moleculelor care se bucură de o simetrie suficientă, există frecvențe ce coincid, ele corespunzînd vibrațiilor degenerate, care vor fi tratate în amănunt în capitolul 22. Pentru vibrațiile degenerate, formula fundamentală pentru energia de vibrație, cu luarea în considerare a anarmonicității, diferă întrucîtva de formula (21.124) (vezi mai jos, p. 804). În particular, aceasta are loc în cazul moleculelor liniare, la care vibrațiile de deformație perpendiculare pe axa moleculei sînt degenerate.

§ 21.8. MIȘCĂRI INTERIOARE CU AMPLITUDINI MARI ÎN CAZUL MOLECULELOR POLIATOMICE

Pînă în prezent am tratat în amănunt vibrațiile *moleculelor cvasirigide*, care se caracterizează printr-o singură așezare de echilibru a nucleelor (în cazul unei stări electronice date), adică molecule care prezintă un singur minim al energiei potențiale în jurul căruia au loc vibrații cu amplitudini mici.

Mai înainte s-a menționat (vezi § 18.1, p. 602, și § 21.3, p. 740) posibilitatea realizării rotației interne; se menționa că o parte din moleculă se poate roti față de alta cu unghiuri apreciabile și la limită se poate obține o rotație liberă. În § 21.3 s-au menționat, de asemenea, regrupările interioare ale atomilor din molecule pentru care există două așezări de echilibru ale nucleelor și nu una singură; asemenea regrupări reprezintă niște vibrații de tip aparte cu o amplitudine mare și cu o frecvență mică. Atît în cazul rotației interne, cît și în cazul regrupărilor interne, molecula nu mai poate fi privită ca fiind cvasirigidă, deoarece există două sau mai multe minime ale energiei potențiale și devin posibile mișcările periodice interne cu amplitudini mari; nici aproximativ molecula nu mai poate fi privită drept un corp rigid.

Vom analiza mai întîi cazul rotației interne, folosind drept exemplu molecula de etan C_2H_6, iar apoi cazul regrupării interne, folosind exemplul moleculei de amoniac NH_3.

Configurația de echilibru a etanului, reprezentată în figura 21.14 *a*, corespunde poziției trans a legăturilor C—H (vezi p. 603). Dacă se privește molecula în lungul legăturii C—C, atomii din grupurile C—H formează două triunghiuri echilaterale rotite unul față de celălalt cu 60° (fig. 21.14 *b*). Energia potențială, ca funcție a unghiului de rotație χ a unei grupe CH_3 față de alta, are forma dată în figura 21.15. Cele trei minime egale ale curbei obținute corespund celor trei poziții relative ale grupelor CH_3, cu $\chi = 60$, 180 și 300°; aceste așezări diferă numai prin permutarea atomilor H. Minimele sînt separate de maxime, care corespund poziției *cis* a legăturilor, cu $\chi = 0$, 120 și 240° *; diferența dintre înălțimile maximelor și minimelor

* În principiu pot exista minime și în cazul așezării *cis* a legăturilor, așa cum se arată în figura 21.14 *a* punctat, însă datele existente pledează pentru lipsa unor asemenea minime.

determină înălțimea U_0 a barierelor de potențial care separă minimele între ele. Sînt posibile două cazuri-limită ale rotației interne. Dacă energia rotației interne este mult mai mică decît U_0, rotația este puternic frînată și în jurul fiecăruia dintre cele trei minime devin posibile vibrații de torsiune care constau în variații periodice ale unghiului $\chi - \chi_{0i}$ ($i = 1, 2, 3$) cu o amplitudine mai mică de 60°. Nivelele de energie corespunzătoare sînt arătate în figura 21.15; tranzițiile dintre două nivele dintre cele mai profunde $v = 0$ și $v = 1$ determină frecvența fundamentală a vibrației de torsiune.

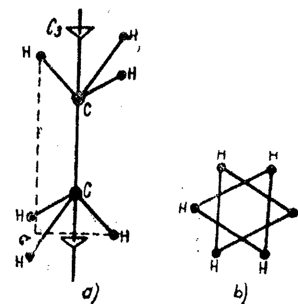


Fig. 21.14. — Configurația de echilibru a moleculei de etan: *a* — vedere laterală; *b* — vedere de-a lungul legăturii.

Dacă energia de rotație internă este mult mai mare decît U_0, aceasta se apropie mult de o rotație liberă, cu care prilej există numai o frînare slabă pentru valori ale lui χ din apropierea punctelor $\chi_{0i} \pm 60°$ corespunzătoare maximelor energiei potențiale. Nivelele de energie sînt apropiate de nivelele de energie pentru rotația liberă. Așezarea nivelelor în cazul rotației interne, atît pentru energiile $E \ll U_0$ și $E \gg U_0$, cît și pentru energiile intermediare de ordinul U_0, poate fi calculată cu ajutorul mecanicii cuantice dacă se fac aumite ipoteze cu privire la forma concretă a potențialului $U(\chi)$.

Trebuie subliniat că problema se rezolvă concomitent pentru toate domeniile de valori χ, $0 \leqslant \chi \leqslant 2\pi$ și chiar pentru $E \ll U_0$ se obțin nivele de energie comune pentru toate cele trei gropi de potențial. În locul a trei nivele distincte egale pentru fiecare groapă apar trei nivele comune de energie, care, în cazul unor energii mici, practic coincid (triplă degenerare) și care se diferențiază treptat o dată cu creșterea energiei (ridicarea degenerării) *. Din punct de vedere al mecanicii cuantice, funcțiile de undă sînt diferite de zero atît în domeniile clasice, pentru care $E > U(\chi)$, cît și în domeniile barierelor, unde $E < U(\chi)$. Totuși, pentru $E \ll U_0$ valorile funcțiilor de undă în domeniile barierelor sînt mici, fapt care face posibilă tratarea aproximativă a vibrațiilor de torsiune drept vibrații care se produc în apropierea unuia din maxime.

Pentru efectuarea calculelor se alege de obicei un potențial de forma cea mai simplă

$$U(\chi) = \frac{U_0}{2}(1 + \cos 3\chi). \tag{21.132}$$

Nu ne vom opri asupra rezolvării problemei privind rotația internă în cazul unui potențial (21.132) (vezi, de exemplu, [55], vol. II, p. 315); vom menționa numai că valorile înălțimii barierii de potențial determinate din date experimentale (vezi mai jos), în ipoteza (21.132) cu privire la forma potențialului, sînt pînă la un anumit punct convenționale.

Înălțimea U_0 a barierei de potențial poate fi determinată cu aproximație dacă se cunosc nivelele de energie corespunzătoare rotației frînate.

* În cazul considerat, ridicarea degenerării nu este totală și despicarea se face în două nivele: unul nedegenerat și altul dublu degenerat.

Însă, pentru majoritatea moleculelor în care este posibilă rotația internă,
aceste nivele nu pot fi determinate prin metode spectroscopice și metoda
de bază pentru găsirea lui U_0 rămîne cea bazată pe determinarea funcțiilor
termodinamice ale compușilor respectivi [110]. Funcțiile termodinamice
depind în mare măsură de așezarea nivelelor de energie pentru rotația

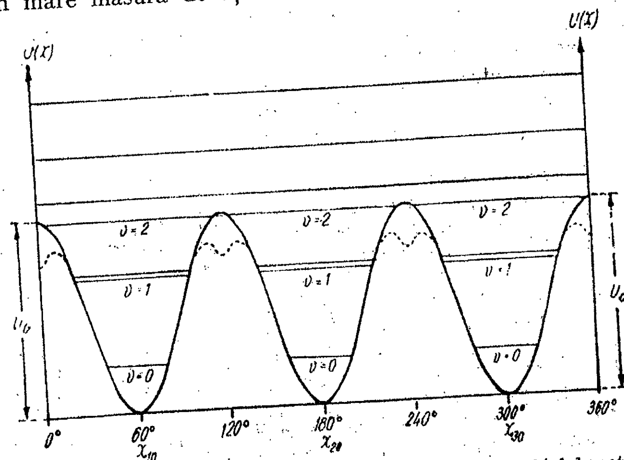


Fig. 21.15. — Energia potențială a etanului în funcție de unghiul de rotire relativă χ a grupului CH_3.

internă, deoarece distanțele dintre aceste nivele sînt, de regulă, de ordinul
kT*. Putem deduce expresiile funcțiilor termodinamice în care U_0 intervine
ca un parametru, iar apoi, din date experimentale, să-l determinăm. Ordinul
de mărime al lui U_0 la molecule cu rotație internă în jurul legăturilor simple
variază de la cîteva sutimi pînă la cîteva mii de cm^{-1}; de exemplu, pentru
etan, $U_0 = (1\,000 \pm 50)\ cm^{-1}$. Frecvențele vibrațiilor de torsiune nu depășesc
cîteva sute de cm^{-1}. Pentru o serie de molecule la care este posibilă rotația
internă și care prezintă un spectru de absorbție în microunde, s-a reușit
să se determine frecvențele vibrațiilor de torsiune și să se calculeze U_0 pe
baza intensităților liniilor de rotație.

Frecvențele liniilor de rotație ale unei molecule la care sînt excitate vibrațiile de torsiune diferă de frecvențele acestor linii corespunzătoare unei molecule aflate în starea de vibrație de zero; raportul intensităților liniilor de rotație analoge pentru o moleculă excitată și una neexcitată este egal cu raportul populațiilor nivelelor inițiale (vezi (5.16)):

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{n_1}{n_0} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}. \qquad (21.133)$$

* Modificările în așezarea nivelelor de energie se resimt cel mai mult la funcțiile termodinamice în cazul cînd $\Delta E \approx kT$ (ΔE reprezintă distanțele dintre nivele vecine).

Măsurînd I_1/I_0, se pot determina frecvențele vibrațiilor de torsiune $\nu = \Delta E = E_1 - E_0$.

În domeniul microundelor s-a reușit observarea unor tranziții între subnivele foarte apropiate, în care se despică nivelele degenerate (vezi mai sus, p. 765), corespunzătoare vibrațiilor de torsiune [304]; această despicare este analogă dedublării de inversiune, discutată mai jos.

Regruparea internă caracteristică într-o moleculă cu două poziții de echilibru a nucleelor se realizează la molecula de amoniac, avînd forma unei piramide cu trei fețe (vezi fig. 18.3, *a*, p. 601, și fig. 18.11, p. 607). Pentru această moleculă sînt posibile două configurații de echilibru, care se obțin una din alta prin inversiune (oglindirea coordonatelor nucleelor în origine) (fig. 21.16 *a*). Aceste două configurații pot fi trecute una într-alta dacă oglindim coordonatele atomului N într-un plan care trece prin atomii H (fig. 21.16 *b*). Energia potențială este o funcție de distanța l a atomului N față de planul respectiv și are forma reprezentată în figura 21.17; cele două minime, corespunzătoare valorilor $l = \pm l_0$, unde l_0 este distanța de echilibru dintre atomul N și planul atomilor H, sînt separate printr-o barieră care împiedică vibrația atomului N față de atomii H de ambele părți ale planului*. În vecinătatea celor două poziții de echilibru se produc vibrații cărora, în cazul unei bariere infinit înalte, le corespund aceleași nivele de energie în fiecare groapă de potențial. Însă, în cazul unei înălțimi și lărgimi finite a barierii, mișcările din aceste gropi nu sînt independente și în locul a două nivele suprapuse se obțin două nivele, comune pentru ambele gropi; distanța $\Delta E = \nu$ dintre ele este cu atît mai mare, cu cît bariera care separă gropile este mai îngustă și mai joasă. Cel mai puțin se despică nivelul de vibrație de zero $v = 0$. Nivelele pentru care energia E este apropiată de înălțimea U_0 a barierei sînt mult depărtate între ele, iar pentru $E \gg \nu_0$ așezarea nivelelor corespunde nivelelor unui singur oscilator.

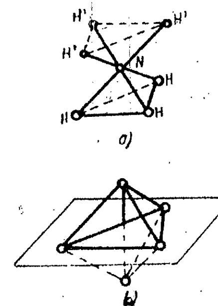


Fig. 21.16. — Regrupare internă în molecula de NH_3: *a* — două configurații de echilibru; *b* — oglindirea atomului N într-un plan care trece prin atomii H.

În conformitate cu reprezentările intuitive, frecvența $\nu = \Delta E$ reprezintă frecvența mișcării de vibrație cu amplitudine mare (de ordinul l_0) cu care molecula trece dintr-o groapă de potențial într-alta, *frecvența inversiunii*. Însuși fenomenul de despicare al nivelelor de vibrație, în ipoteza existenței a două minime ale energiei potențiale condiționate de inversiune, poartă denumirea de ***dedublare prin inversiune*****.

* Se înțelege că, în realitate, atomii H și atomul N se mișcă față de centrul comun de greutate.

** Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, fenomenul descris este condiționat de efectul tunel, a cărui probabilitate crește rapid, după o lege exponențială, o dată cu micșorarea înălțimii barierei $U(0) - E$ și a lărgimii acesteia $2l'$, unde l' este limita domeniului mișcării clasice.

Tranziţia dintre nivelele în care se despică nivelul de vibraţie fundamental al moleculei NH_3 corespunde frecvenţei

$$\nu_0 = 23\,786 \text{ MHz} = 0{,}7935 \text{ cm}^{-1} \tag{21.134}$$

şi observării lui în absorbţie în domeniul microundelor îi sînt consacrate numeroase cercetări, începînd cu cercetările lui Cleeton şi Williams [302] din 1934, care au pus bazele dezvoltării spectroscopiei de microunde. Cu acest prilej nu se obţine o singură linie, ci un ansamblu de linii — un spectru de inversiune — ca urmare a faptului că frecvenţa tranziţiei observate depinde de numerele cuantice de rotaţie J şi K, şi anume în foarte mare măsură. În total au fost observate 66 de linii în domeniul cuprins între 17 000 şi 40 000 cm^{-1}, corespunzător valorilor lui J cuprinse între 1 şi 17 şi diverselor valori K. Frecvenţa (21.134) corespunde stării cu $J = 0$ şi $K = 0$.

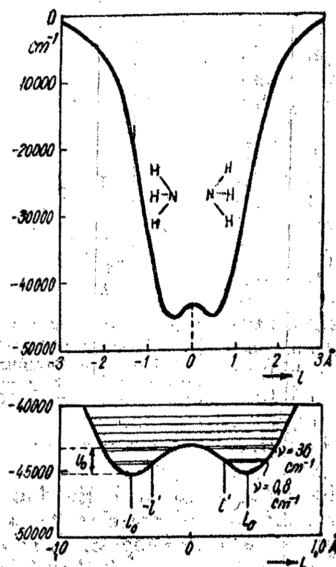


Fig. 21.17. — Energia potenţială a moleculei NH_3 în funcţie de distanţa dintre atomul N şi planul atomilor H: sus — alura generală a curbei; jos — porţiunea inferioară a curbei şi nivelele profunde de energie.

Conform datelor obţinute din domeniul infraroşu al spectrului, despicarea pentru nivelul de vibraţie $v = 1$ constituie 35,84 cm^{-1}.

Spectrele de inversiune au putut fi observate în domeniul microundelor şi pentru compuşii deuterosubstituiţi ai amoniacului, atît pentru molecula ND_3, care are aceeaşi simetrie ca molecula NH_3, cît şi pentru moleculele mai puţin simetrice NH_2D şi NHD_2. Valoarea despicării descreşte rapid o dată cu creşterea numărului atomilor D şi reprezintă 12 182 MHz la NH_2D, 5 111 MHz la NHD_2 şi 1 600 MHz la ND_3.

Frecvenţa inversiunii se determină cu ajutorul formulei aproximative [303]

$$\nu = \frac{\nu_e}{\pi} \exp\left(-\frac{4\pi}{h}\int_0^{l'} \sqrt{2M\,[U(l) - E]}\,\mathrm{d}l\right); \tag{21.135}$$

unde ν_e este frecvenţa vibraţiilor în vecinătatea poziţiilor de echilibru $l = \pm l_0$, M masa redusă, E energia nivelului de vibraţie considerat, iar integrarea se face între $l = 0$ şi valoarea $l = l'$, pentru care energia potenţială $U(l) = E$. O dată cu creşterea lăţimii barierei $2l'$ şi a înălţimii ei $U(0) - E$ faţă de nivelul E, integrala care apare la exponent creşte, iar probabilitatea străpungerii barierei şi frecvenţei de inversiune se micşorează după o lege exponenţială.

Trecînd de la NH_3 la compuşii deuterosubstituiţi, creşte masa redusă M şi se micşorează energia de vibraţie E (proporţional cu $\frac{1}{\sqrt{M}}$, vezi (20.121)), ceea ce conduce la o creştere a integralei şi la o descreştere bruscă a frecvenţei.

Ţinînd seama de legea exponenţială (21.135), frecvenţa de inversiune ca funcţie de numerele cuantice J şi K care caracterizează rotaţia moleculei NH_3 (de tip giroscop simetric) poate fi descrisă cu ajutorul unei formule de tipul

$$\nu = \nu_0 \exp\{-A'J(J+1) + B'K^2 + C'[J(J+1)]^2 + D'J(J+1)K^2 + E'K^4\}, \tag{21.136}$$

unde ν_0, A', B', C', D' şi E' sînt nişte constante determinate din experienţă. Cu ajutorul acestei formule, toate cele 66 de frecvenţe observate se găsesc cu o eroare medie de 1,3 MHz, iar valoarea ν_0 pe care ν o ia pentru $J = 0$ şi $K = 0$ se constată a fi egală cu (21.134).

22

Simetria vibrațiilor moleculelor poliatomice

§ 22.1. PRINCIPIILE GENERALE DE CLASIFICARE A VIBRAȚIILOR DUPĂ SIMETRIA LOR ȘI COORDONATELE DE SIMETRIE

Simetria vibrațiilor moleculelor este legată de simetria configurațiilor lor de echilibru, tratată în capitolul 18. Pentru o moleculă a cărei configurație de echilibru corespunde unui anumit grup punctual de simetrie se obține o clasificare bine determinată a vibrațiilor normale, după tipurile de simetrie posibile pentru grupul respectiv. Din punct de vedere matematic, această clasificare este aceeași ca și clasificarea stărilor electronice ale moleculelor. De aceea o serie de rezultate care se obțin cu ocazia analizei simetriei vibrațiilor moleculelor sînt aplicabile și în cazul considerării simetriei stărilor electronice ale moleculelor.

De simetria configurației de echilibru este legată existența tipurilor de simetrie cărora le corespund *vibrații degenerate*, adică vibrații normale, de forme diferite, însă care se fac cu aceeași frecvență. Remarcăm că sînt posibile trei cazuri.

În cazul moleculelor ale căror configurații de echilibru se încadrează în grupurile cu simetrie joasă și care nu au axe de simetrie de ordin superior lui doi, sînt posibile numai *vibrațiile nedegenerate*. Numărul diverselor frecvențe ale vibrațiilor normale este egal cu numărul gradelor de libertate de vibrație. Este drept că, practic, unele frecvențe pot coincide, însă această coincidență este numai aproximativă.

În cazul moleculelor ale căror configurații de echilibru se încadrează în grupurile cu simetrie medie și care au o axă de simetrie de ordin cel puțin trei, în afară de vibrațiile nedegenerate există și vibrații *dublu degenerate*, adică perechi de vibrații de formă diferită și cu frecvențe egale. Numărul diverselor frecvențe ale vibrațiilor normale este mai mic decît numărul gradelor de libertate de vibrație. Din categoria unor asemenea molecule fac parte și moleculele poliatomice liniare ale căror vibrații de deformație sînt dublu degenerate.

În cazul moleculelor ale căror configurații de echilibru se încadrează în grupurile cu simetrie înaltă — grupurile tetraedrului și octaedrului — și care au cîteva axe de ordin cel puțin trei, în afară de vibrațiile nedegenerate și dublu degenerate există și cele *triplu degenerate*, adică grupuri de

trei vibrații de formă diferită, însă cu aceleași frecvențe. Numărul diverselor frecvențe de vibrație se micșorează în acest caz și mai mult în comparație cu numărul gradelor de libertate de vibrație. În particular, la metan, cu configurația de echilibru de simetrie T_d și cu nouă grade de libertate de vibrație, există numai patru frecvențe diferite, corespunzătoare una la

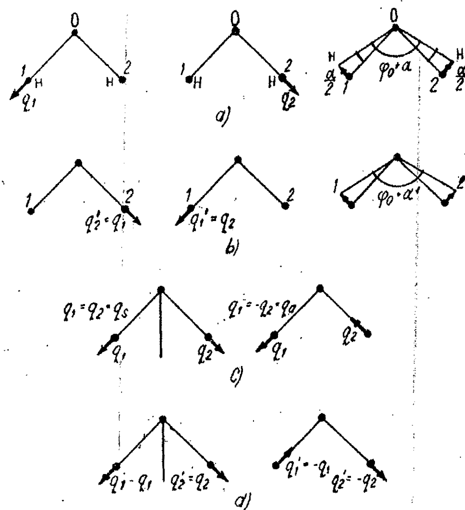


Fig. 22.1. — Simetria deplasărilor din pozițiile de echilibru în cazul moleculei H_2O: *a* — deplasările inițiale; *b* — rezultatul rotirii cu 180°; *c* — deplasările simetrice și antisimetrice; *d* — rezultatul rotirii cu 180°.

o vibrație nedegenerată, alta la o vibrație dublu degenerată și două la vibrații triplu degenerate.

Pentru a lămuri principiile de clasificare ale vibrațiilor după simetria lor, vom analiza cazul cel mai simplu al vibrațiilor unei molecule de tip H_2O (moleculă triatomică simetrică neliniară), a cărei configurație de echilibru prezintă simetria C_{2v} (vezi § 18.2, p. 605). Drept coordonate de vibrație naturale vom introduce coordonatele de valență-forță q_1, q_2 și α, variațiile lungimilor legăturilor O—H și variația unghiului H—O—H (fig. 22.1 *a*). În molecule există două poziții de echilibru echivalente ale atomilor H, 1 și 2; în conformitate cu simetria moleculei, configurația ei de echilibru se transformă în ea însăși cu ocazia rotației C_2 și a oglindirii $\sigma^{(2)}$. Pentru precizare vom vorbi despre rotație și vom analiza comportarea deplasărilor atomilor din pozițiile de echilibru. După rotația C_2 (fig. 22.1 *b*), deplasarea q'_2 din cea de-a doua poziție de echilibru este egală cu vechea deplasare q_1 din prima poziție de echilibru, iar deplasarea q'_1 din prima poziție de echi-

libru este egală cu vechea deplasare q_2 din cea de-a doua poziție de echilibru:

$$q'_1 = q_2, \quad q'_2 = q_1. \tag{22.1}$$

Unghiul H—O—H nu se modifică cu ocazia rotației și, în consecință, coordonata α se transformă în ea însăși. Ne putem închipui că ambele legături au deviat cu unghiul $\alpha/2$, așa încît variația totală a unghiului este α. Această variație rămîne neschimbată,

$\alpha' = \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha}{2} = \alpha$, adică

$$\alpha = \alpha_s, \tag{22.2}$$

și reprezintă o *coordonată simetrică* α_s, care nu se schimbă în urma aplicării operației C_2. Altfel se prezintă lucrurile cu coordonatele q_1 și q_2, care se transformă una într-alta și, ca atare, nu se bucură de nici o simetrie. Se pot găsi însă foarte ușor deplasări care fie se conservă, fie schimbă semnul. Într-adevăr, dacă $q_1 = q_2$ (fig. 22.1 *c*, stînga), în urma rotației ele rămîn neschimbate (fig. 22.1 *d*, stînga): $q'_1 = q_2 = q_1$, $q'_2 = q_1 = q_2$. Acestea sînt deplasări simetrice. Dacă, dimpotrivă, $q_1 = -q_2$ (fig. 22.1 *c*, dreapta), după rotație ele schimbă semnul: $q'_1 = q_2 = -q_1$, $q'_2 = q_1 = -q_2$. Acestea sînt deplasări antisimetrice. În primul caz putem lua $q_1 = q_2 = q_s$, unde q_s este o *coordonată simetrică*, iar în cel de-al doilea caz $q_1 = -q_2 = q_a$, unde q_a este o *coordonată antisimetrică*.

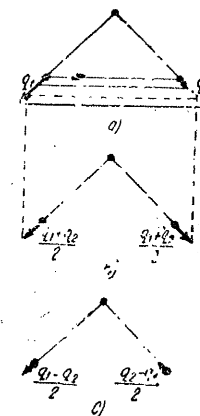


Fig. 22.2 — Descompunerea unor deplasări oarecare în simetrice și antisimetrice: *a* — deplasările inițiale; *b* — deplasările simetrice; *c* — deplasările antisimetrice.

Deplasările oarecare q_1 și q_2 (fig. 22.2 *a*) pot fi totdeauna descompuse în deplasări simetrice (ambii atomi se deplasează cu $\frac{q_1 + q_2}{2} = q_s$, fig. 22.2 *b*) și antisimetrice (un atom se deplasează cu $\frac{q_1 - q_2}{2} = q_a$, iar celălalt cu $\frac{q_2 - q_1}{2} = -q_a$, fig. 22.2 *c*). Avem

$$q_s = \frac{q_1 + q_2}{2}, \quad q_a = \frac{q_1 - q_2}{2}. \tag{22.3}$$

Coordonatele inițiale q_1 și q_2 se exprimă atunci prin coordonata simetrică și antisimetrică cu ajutorul formulelor

$$q_1 = q_s + q_a, \quad q_2 = q_s - q_a. \tag{22.4}$$

Menționăm că coordonatele (22.3) sînt *ortogonale*, $q_s^2 + q_a^2 = \frac{1}{2}(q_1^2 + q_2^2)$. Ele pot fi alese de asemenea și drept coordonate *normate*, adică în așa fel încît $q_s^2 + q_a^2 = q_1^2 + q_2^2$. În acest scop vom lua

$$q_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad q_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2). \tag{22.5}$$

și atunci, invers,

$$q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_s + q_a), \quad q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_s - q_a). \tag{22.6}$$

În teoria vibrațiilor moleculelor se utilizează frecvent tocmai astfel de coordonate ortonormate.

În conformitate cu (22.2) și (22.3), pentru o moleculă de tip H_2O în locul a trei coordonate q_1, q_2 și α obținem trei coordonate noi: două simetrice, care nu schimbă semnul de rotație,

$$q'_s = q_s, \quad \alpha'_s = \alpha_s \quad (\alpha_s = \alpha) \tag{22.7}$$

și una antisimetrică, care schimbă semnul,

$$q'_a = -q_a. \tag{22.8}$$

Se poate arăta (vezi § 22.6, în care această problemă este analizată în amănunt) *că problema vibrațiilor se rezolvă separat pentru coordonatele de fiecare tip de simetrie și că coordonatele cu o anumită simetrie variază independent de coordonatele cu alte tipuri de simetrie.*

În cazul de față avem două coordonate simetrice: q_s și α_s; pentru acestea se obține o problemă cu două grade de libertate, a cărei rezolvare dă două frecvențe ale vibrațiilor simetrice. Acestor vibrații le corespund coordonatele normale ξ_1 și ξ_2, exprimate cu ajutorul coordonatelor q_s și α_s:

$$\left.\begin{aligned} \xi_1 &= a_1 q_s + b_1 \alpha_s, \\ \xi_2 &= a_2 q_s + b_2 \alpha_s. \end{aligned}\right\} \tag{22.9}$$

În cazul general, $b_1 \neq 0$ și $a_2 \neq 0$, și aceste vibrații prezintă nu numai o variație a coordonatei q_s sau numai a coordonatei α_s, ceea ce ar fi avut loc dacă una dintre vibrații ar fi fost de valență pură, iar cealaltă de deformație pură. În realitate, cele două vibrații simetrice ce se obțin nu sînt nici de valență pură, nici de deformație pură. Totuși, de cele mai multe ori se admite aproximativ că una dintre vibrații este de valență, iar cealaltă de deformație. Din cauza deosebirii mari a frecvențelor din aproximația de ordin zero, interacțiunile sînt relativ mici (D_{12} și $D_{21} \ll D_{11} - D_{22} = \omega^{(1)2} - \omega^{(0)2}$, vezi (21.117) și (21.116)) și în (22.9) se obține $a_1 \gg b_1$ și $a_2 \ll b_2$.

În afară de cele două coordonate simetrice avem și o coordonată antisimetrică q_a, care variază independent de cele două coordonate q_s și α_s; pentru prima obținem o problemă cu un singur grad de libertate, a cărei rezolvare permite găsirea frecvenței ν_a a vibrației antisimetrice. Coordonata q_2 reprezintă o coordonată normală

$$\xi_3 = q_a, \tag{22.10}$$

iar vibrația însăși este o vibrație de valență pură.

Constatăm pe acest exemplu că, pornind de la considerațiuni de simetrie, putem într-adevăr împărți vibrațiile moleculelor în vibrații de diverse tipuri de simetrie. Cu acest prilej am introdus coordonatele de

vibrație de diverse tipuri de simetrie, coordonate care reprezintă combinații liniare ale coordonatelor de vibrație naturale inițiale. Asemenea coordonate care se bucură de anumite proprietăți de simetrie, condiționate de simetria de echilibru a moleculei, poartă denumirea de *coordonate de simetrie*. Ele pot fi introduse pentru oricare molecule cu configurație de echilibru simetrică, fapt care permite clasificarea vibrațiilor după tipurile de simetrie, ușurînd astfel mult rezolvarea problemei vibrațiilor. Rezolvarea însă și a problemei privind vibrațiile se împarte în două etape: mai întîi se ține seama de proprietățile de simetrie pe calea trecerii de la coordonatele de vibrație naturale la coordonatele de simetrie, iar apoi, lucrîndu-se în coordonate de simetrie pentru fiecare tip de simetrie în parte, se rezolvă problema mecanică* și se găsesc frecvențele vibrațiilor normale și coordonatele normale de simetrie dată. În mod corespunzător, coordonatele de simetrie pot fi tratate drept niște coordonate intermediare între coordonatele de vibrație naturale inițiale și coordonatele normale definitive.

În exemplul tratat al moleculei de tip H_2O am trecut de la coordonatele inițiale q_1, q_2 și α la coordonatele de simetrie (vezi (22.3) și (22.2))

$$q_s = \frac{q_1 + q_2}{2}, \quad q_a = \frac{q_1 - q_2}{2}, \quad \alpha_s = \alpha, \tag{22.11}$$

iar apoi de la coordonatele de simetrie la coordonatele normale (vezi (22.9) și (22.10))

$$\xi_1 = a_1 q_s + b_1 \alpha_s, \quad \xi_2 = a_2 q_s + b_2 \alpha_s, \quad \xi_3 = q_a. \tag{22.12}$$

Introducînd (22.11) în (22.12), obținem

$$\left.\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{2} a_1 q_1 + \frac{1}{2} a_1 q_2 + b_1 \alpha; \\ \xi_2 &= \frac{1}{2} a_2 q_1 + \frac{1}{2} a_2 q_2 + b_2 \alpha, \\ \xi_3 &= \frac{1}{2} q_1 - \frac{1}{2} q_2, \end{aligned}\right\} \tag{22.13}$$

ceea ce constituie cazul particular al relației (21.49) dintre coordonatele de vibrație normale și naturale.

În paragrafele următoare vom analiza tipurile de simetrie ale vibrațiilor și introducerea coordonatelor de simetrie pentru molecule cu configurații de echilibru aparținînd diverselor grupuri punctuale de simetrie, iar apoi vom aplica rezultatele obținute la simplificarea rezolvării problemei mecanice privind vibrațiile moleculei.

În încheierea acestui paragraf trebuie menționat că operațiile de simetrie care reprezintă deplasări echivalente (vezi (22.1)) diferă de operațiile de simetrie care transformă configurația de echilibru a moleculei în ea însăși și reprezintă atomi echivalenți. În (22.1) avem noile

* Care, la rîndul său, se împarte în două etape, vezi p. 748.

deplasări q_1' și q_2'' din vechile poziții de echilibru 1 și 2, ceea ce se poate privi drept rezultat al unei rotații a moleculei, urmată de o permutare a atomilor echivalenți (vezi fig. 22.3; cu ocazia rotației, pozițiile de echilibru ale atomilor și deplasările lor își inversează locurile, iar o nouă permutare a atomilor conduce la noi deplasări din vechile poziții de echilibru). În același

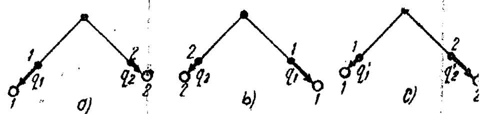


Fig. 22.3. — Operația de rotire însoțită de o permutare a atomilor echivalenți: *a* — deplasările inițiale; *b* — acțiunea rotirii cu 180°; *c* — acțiunea unei permutări ulterioare a atomilor echivalenți.

timp, fiecărei *operații de simetrie* care trece configurația de echilibru a moleculei în ea însăși îi corespunde univoc *o operație de simetrie cu permutare*, care transformă coordonatele de vibrație. De aceea cu ocazia analizei simetriei vibrațiilor moleculei se obțin aceleași grupuri punctuale ca la analiza simetriei configurației de echilibru și deosebirea semnalată nu este esențială pentru noi (vezi [55], vol. I, p. 113).

§ 22.2. TIPURILE DE SIMETRIE ÎN CAZUL MOLECULELOR CARE APARȚIN GRUPURILOR PUNCTUALE CU SIMETRIE JOASĂ

Cea mai simplă clasificare a vibrațiilor după tipurile de simetrie se obține în cazul moleculelor ale căror configurații de echilibru nu au axe de simetrie de ordinul $n > 2$ și aparțin la grupuri punctuale de simetrie joasă, adică la grupurile C_1, C_i, C_s, C_2, C_{2h}, C_{2v}, $D_2 = V$, $D_{2h} = V_h$. În conformitate cu (18.12), în cazul acestor grupuri, tuturor elementelor de simetrie le corespund operații de simetrie de ordinul doi, adică operații la repetarea cărora sistemul trece în el însuși. În virtutea lui (18.12), deplasările și coordonatele de simetrie corespunzătoare lor pot fi, față de fiecare operație, simetrice sau antisimetrice, adică să nu-și schimbe sau să-și schimbe semnul în urma aplicării operației de simetrie respective. Repetînd oricare dintre operații de două ori, semnul se păstrează totdeauna. În cazul moleculei de tip H_2O, discutat în paragraful precedent (fig. 22.1), deplasările simetrice q_1 și $q_2 = q_1$ și coordonata $q_s = q_1 = q_2$ nu-și schimbă semnul la nici una dintre operațiile grupului C_{2v} (C_1, C_2, $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$, vezi (18.3)), iar deplasările antisimetrice q_1 și $q_2 = -q_1$ și coordonata $q_a = q_1 = -q_2$ își schimbă semnul cu ocazia rotației C_2 și a oglindirii $\sigma_v^{(2)}$, păstrîndu-l la aplicarea oglindirii $\sigma_v^{(1)}$, cum și la operația identică C_1 (fig. 22.4, vezi și fig. 18.9, p. 605).

Pentru coordonatele de simetrie, aceasta se poate scrie sub forma

$$\left.\begin{aligned} q_s' &= C_1\, q_s = q_s, \quad q_a' = C_1 q_a = q_a, \\ q_s'' &= C_2\, q_s = q_s, \quad q_a'' = C_2 q_a = -q_a, \\ q_s''' &= \sigma_v^{(1)} q_s = q_s, \quad q_a''' = \sigma_v^{(1)} q_a = q_a, \\ q_s'''' &= \sigma_v^{(2)} q_s = q_s, \quad q_a'''' = \sigma_v^{(2)} q_a = -q_a. \end{aligned}\right\} \tag{22.14}$$

În felul acesta, coordonata q_s este simetrică în raport cu toate operațiile grupului, iar coordonata q_a este simetrică față de operațiile C_1 și $\sigma_v^{(1)}$ și antisimetrică față de operațiile C_2 și $\sigma_v^{(2)}$, ceea ce se poate scrie sub forma unei tabele (tabela 22.1):

În tabelă sînt trecuți factorii cu care trebuie înmulțită coordonata de simetrie în cazul operației respective, factori a căror valoare este fie 1, fie −1. Coordonatele simetrice și antisimetrice față de axă se notează cu literele *A* și *B*, iar coordonatele simetrice și antisimetrice față de un plan (în cazul de față față de planul $\sigma_v^{(2)}$) cu indicii 1 și respectiv, 2 (dreapta jos). În aceste notații, coordonatele q_s și $\alpha = \alpha_s$ se bucură de simetria A_1, iar coordonata q_a de simetria B_2. Menționăm că proprietățile de simetrie față de planul $\sigma_v^{(1)}$ sînt determinate de proprietățile de simetrie în raport cu C_2 și $\sigma_v^{(2)}$, în baza egalității $\sigma_v^{(1)} = C_2\,\sigma_v^{(2)}$ (vezi (18.4).

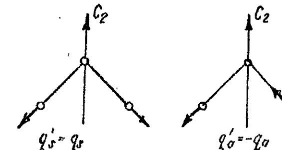


Fig. 22.4. — Tipurile de deplasări și coordonatele de simetrie pentru o moleculă neliniară de tip XY_2: *a* — coordonata simetrică; *b* — coordonata antisimetrică.

Tabela 22.1

Tipurile de simetrie pentru grupul C_{2v}

Notații	Operația de simetrie				
	C_1	$C_2 = C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(x)}$	$\sigma_v^{(2)} = \sigma_v^{(y)}$	
A_1	1	1	1	1	P_z, α_{xx}, α_{yy}, α_{zz}
A_2	1	1	−1	−1	μ_z, α_{xy}
B_1	1	−1	−1	1	P_x, μ_y, α_{xz}
B_2	1	−1	1	−1	P_y, μ_z, α_{yz}

Pentru grupul C_{2v} sînt posibile încă două tipuri de simetrie, A_2 și B_1, care se caracterizează printr-o asimetrie în raport cu planul $\sigma_v^{(1)}$. Pentru molecula plană H_2O, asemenea deplasări nu sînt posibile*. Ele sînt posibile însă pentru molecule mai complicate care se bucură de simetria C_{2v}, de exemplu pentru molecula de propan C_3H_8 (fig. 22.5, compară cu fig. 18.4 *a*, p. 601), la care atomii C și doi dintre atomii H sînt situați în același plan (planul $\sigma_v^{(1)}$), iar ceilalți atomi H sînt situați în afara acestui plan, simetric față de el. Deplasările care se obțin ca urmare a variației lungimilor celor patru legături echivalente C—H, arătate în figurile 22.5 *b* și 22.5 *c*, se referă la tipurile de simetrie A_2 și respectiv, B_1 și se exprimă prin coordonatele de simetrie q_{A_2} și q_{B_1}, pentru care

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= -q_2 = -q_3 = q_4 = q_{A_2}, \\ q_1 &= -q_2 = q_3 = -q_4 = q_{B_1}. \end{aligned}\right\} \tag{22.15}$$

* Ele nu sînt posibile în cazul vibrațiilor. Mișcările de rotație și de translație pot fi caracterizate prin asemenea deplasări.

Se înțelege că pentru molecula de propan sînt posibile și deplasări cu tipul de simetrie A_1 și B_2; în particular, din categoria lor fac parte deplasările

$$\left.\begin{aligned} q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = q_{A_1}, \\ q_1 = q_2 = -q_3 = -q_4 = q_{B_2}, \end{aligned}\right\} \qquad (22.16)$$

care se exprimă prin intermediul coordonatelor de simetrie q_{A_1} și q_{B_2} (fig. 22.5 *a*, *d*).

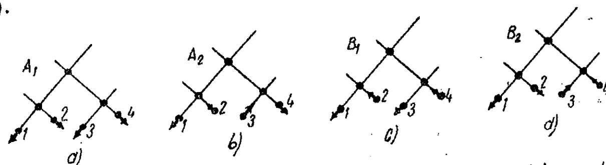


Fig. 22.5. — Tipurile de deplasări și coordonatele de simetrie pentru molecula de propan C_3H_8: *a* — coordonatele de simetrie A_1; *b* — coordonatele de simetrie A_2; *c* — coordonatele de simetrie B_1; *d* — coordonatele de simetrie B_2.

Se poate ușor observa că coordonatele de simetrie se exprimă prin intermediul deplasărilor arbitrare q_1, q_2, q_3, q_4 prin formulele

$$\left.\begin{aligned} q_{A_1} &= \frac{1}{4}(q_1 + q_2 + q_3 + q_4), \\ q_{A_2} &= \frac{1}{4}(q_1 - q_2 - q_3 + q_4), \\ q_{B_1} &= \frac{1}{4}(q_1 - q_2 + q_3 - q_4), \\ q_{B_2} &= \frac{1}{4}(q_1 + q_2 - q_3 - q_4), \end{aligned}\right\} \qquad (22.17)$$

iar deplasările arbitrare q_1, q_2, q_3, q_4 pot fi scrise sub forma

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= q_{A_1} + q_{A_2} + q_{B_1} + q_{B_2}, \\ q_2 &= q_{A_1} - q_{A_2} - q_{B_1} + q_{B_2}, \\ q_3 &= q_{A_1} - q_{A_2} + q_{B_1} - q_{B_2}, \\ q_4 &= q_{A_1} + q_{A_2} - q_{B_1} - q_{B_2}, \end{aligned}\right\} \qquad (22.18)$$

ca fiind niște sume de deplasări de diverse simetrii.

Dacă se introduc coordonate de simetrie normate (vezi (22.5)), atunci atît în formulele (22.17), cît și în formulele (22.18) apare coeficientul 1/2 și avem $q_{A_1}^2 + q_{A_2}^2 + q_{B_1}^2 + q_{B_2}^2 = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_4^2$.

În ultima coloană din tabela 22.1 sînt trecute componentele P_λ ale momentului de dipol μ_λ ale momentului magnetic și $\alpha_{\lambda\mu}$ ale tensorului de polarizabilitate, care, la aplicarea operațiilor de simetrie, se transformă în conformitate cu tipul dat de simetrie. Comportarea acestor componente trebuie cunoscută la deducerea regulilor de selecție corespunzătoare.

Apartenența componentelor studiate la un anumit tip de simetrie se determină din considerente intuitive. Componentele momentului de dipol se comportă ca și coordonatele *x*, *y*, *z* (momentul de dipol este un vector polar); de exemplu, componenta P_x se comportă analog coordonatei *x*, adică schimbă semnul ca urmare a aplicării operațiilor C_2 și $\sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(x)}$ și aparține tipului de simetrie B_1. Componenta momentului magnetic după o anumită axă nu-și schimbă semnul la o oglindire într-un plan perpendicular pe axă, ci la o oglindire într-un plan care trece prin axă (momentul magnetic este un vector axial), iar în cazul unei rotații C_2 se transformă ca și componenta corespunzătoare a momentului de dipol. Componentele tensorului de polarizabilitate (inclusiv ale momentului de cvadripol și ale oricărui alt tensor simetric) se transformă ca produsele de coordonate (α_{xx} ca x^2, α_{xy} ca xy ș.a. m.d.). Menționăm că deplasările ca urmare a rotației și a mișcării de translație se comportă ca și componentele vectorului axial și ale vectorului polar, deci ca μ_λ și respectiv P_λ.

Pentru grupul C_{2v} avem patru tipuri de simetrie; numărul tipurilor de simetrie este egal cu numărul elementelor din grup, adică cu ordinul grupului. Aceasta are totdeauna loc pentru grupuri cu simetrie joasă, corespunzătoare moleculelor care nu conțin axe de simetrie de ordin superior lui 2. Pentru asemenea grupuri, *numărul tipurilor de simetrie este egal cu ordinul grupului*. Prin urmare, acest număr este egal cu 2 pentru grupurile de ordinul doi C_i, C_s și C_2, 4 pentru grupurile de ordinul patru C_{2h}, C_{2v} și $D = V$ și 8 pentru grupuri de ordinul opt $D_{2h} = V_h$.

Mai jos prezentăm o tabelă de simetrie (tabela 22.2) pentru grupul D_{2h} de ordin maxim, deoarece din această tabelă se pot obține, ca niște cazuri particulare, toate rezultatele și pentru celelalte grupuri (ele fiind subgrupuri ale grupului D_{2h}, vezi § 18.3, p. 613). În tabelă se indică comportarea deplasărilor și coordonatelor de simetrie la toate operațiile de simetrie (18.13). Cu acest prilej este suficient să se indice comportarea lor față de trei operații de simetrie independente, deoarece comportarea față de celelalte operații de simetrie se determină univoc prin relațiile dintre ele*.

Tabela 22.2

Tipurile de simetrie pentru grupul D_{2h}

Notații	Operațiile de simetrie								
	C_1	i	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$	$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(z)}$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	α_{xx}, α_{yy}, α_{zz}
A_u	1	−1	1	1	1	−1	−1	−1	
B_{1g}	1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	μ_x, α_{yz}
B_{1u}	1	−1	1	−1	−1	−1	1	1	P_x
B_{2g}	1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	μ_y, α_{xz}
B_{2u}	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	P_y
B_{3g}	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	μ_z, α_{xy}
B_{3u}	1	−1	−1	−1	1	1	1	−1	P_z

Notațiile sînt alese în raport cu operațiile de inversiune și cele de rotație. *g* și *u* indică tipurile pare și nepare de simetrie, pentru care cu ocazia inversiunii se păstrează sau se schimbă semnul. *A* indică păstrarea semnului

* Aceste relații se deduc cu ușurință din considerațiuni intuitive și sînt date de tabela de grup (18.14).

în raport cu toate rotațiile, B schimbarea semnului la două rotații și păstrarea semnului la o a treia rotație; aceasta din urmă se indică folosind indicii 1, 2, 3 pentru axele x, y, respectiv, z, adică B_1, B_2, B_3 înseamnă păstrarea semnului față de rotațiile $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, respectiv $C_2^{(z)}$.

În ultima coloană din tabela 22.2, ca și în ultima coloană din tabela 22.1, sînt indicate componentele P_λ ale momentului de dipol, μ_λ ale momentului magnetic și componentele $\alpha_{\lambda\mu}$ ale tensorului de polarizabilitate, care, ca urmare a aplicării operațiilor de simetrie, se transformă în conformitate cu tipul dat de simetrie. Menționăm faptul deosebit de important cum că componentele momentului de dipol schimbă semnul la o inversiune și aparțin la tipurile impare de simetrie (u), iar componentele momentului magnetic și ale tensorului de polarizabilitate (inclusiv cele ale momentului de cvadripol) nu schimbă semnul la o inversiune și aparțin la tipurile pare de simetrie (g)*.

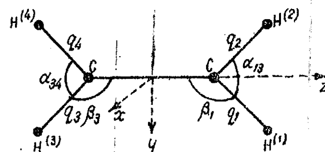


Fig. 22.6. — Coordonatele naturale pentru molecula de etilenă.

Un exemplu de moleculă cu simetria D_{2h} este molecula de etilenă C_2H_4 (vezi § 18.3, p. 614), ai cărei atomi sînt situați cu toții în același plan (fig. 22.6); centrul de simetrie al moleculei coincide cu mijlocul legăturii duble C = C. Toate vibrațiile moleculei se împart în vibrații care au loc în planul moleculei, *vibrații plane*, și în vibrații care se fac perpendicular pe planul moleculei, *vibrații neplane*. În cazul alegerii planului moleculei drept plan $\sigma^{(x)}$, vibrațiile plane, fiind simetrice față de acest plan, trebuie să aparțină la tipurile de simetrie A_g, B_{1g}, B_{2u} și B_{3u}, iar vibrațiile neplane, fiind antisimetrice față de el, la tipurile de simetrie A_u, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}.

Se poate determina simetria tuturor tipurilor de deplasări independente posibile și să se găsească coordonatele de simetrie corespunzătoare. Cu acest prilej se determină de asemenea numărul vibrațiilor corespunzătoare fiecărui tip de simetrie. Molecula de etilenă are $3N - 6 = 3 \cdot 6 - 6 = 12$ grade de libertate de vibrație, dintre care nouă corespund vibrațiilor plane, iar trei celor neplane; deplasările celor 12 tipuri posibile sînt arătate în figura 22.7; pentru vibrațiile neplane cu semnele + și — sînt arătate deplasările pozitive și negative ale atomilor în lungul axei x. În cazul vibrațiilor normale reale se produc simultan diverse deplasări de un anumit tip de simetrie, după cum în cazul moleculei de tipul H_2O variază simultan coordonatele q_1 și q_2 ($q_1 = q_2 = q_s$) și α ($\alpha = \alpha_s$) (vezi mai sus, p. 774).

În total, celor 12 tipuri posibile de deplasări le corespund trei vibrații A_g, cîte două vibrații B_{1g}, B_{2u} și B_{3u} și cîte o singură vibrație A_u, B_{1u} și B_{2g}.

Pentru vibrațiile plane, drept coordonate naturale introducem variația Q a legăturii duble C = C, variațiile q_1, q_2, q_3, q_4 ale legăturilor C—H, variațiile α_{12} și α_{34} ale unghiurilor H—C—H și variațiile β_1, β_2, β_3, β_4 ale unghiurilor C—C—H. Numărul acestor coordonate este 11,

* Acest lucru este legat de faptul că momentul de dipol este un vector polar, care își schimbă semnul la inversiune, momentul magnetic este un vector axial, care nu-și schimbă semnul, iar tensorul de polarizabilitate (și momentul de cvadripol) un tensor de ordinul doi, care nici el nu-și schimbă semnul.

însă dintre ele independente nu sînt decît nouă, deoarece există două condiții suplimentare, evidente din schiță (fig. 22.6),

$$\alpha_{12} + \beta_1 + \beta_2 = 0, \qquad \alpha_{34} + \beta_3 + \beta_4 = 0. \tag{22.19}$$

Variația legăturii C=C, care se bucură de o simetrie proprie (vezi § 18.2, p. 606) D_{2h}, se încadrează în tipul de simetrie A_{1g}, corespunzător vibrațiilor total simetrice. Variațiile celor două

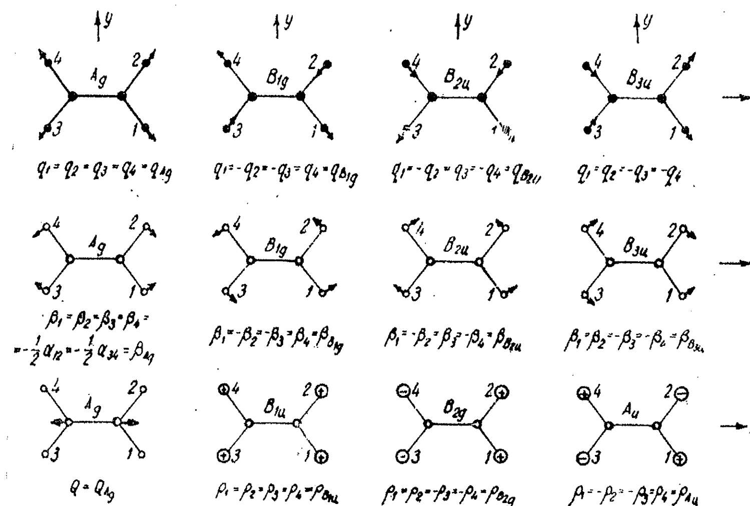


Fig. 22.7. — Tipurile de deplasări și coordonatele de simetrie pentru molecula de etilenă.

unghiuri H—C—H, care se bucură de simetrie proprie C_{2v} (cu axa de simetrie z), adică variații care nu se schimbă în urma aplicării operațiilor $C_2^{(z)}$, $\sigma^{(x)}$ și $\sigma^{(y)}$, se încadrează în tipurile de simetrie A_g și B_{3u} (vezi în tabela 22.2 rîndurile pentru care, în dreptul operațiilor $C_2^{(z)}$, $\sigma^{(x)}$ și $\sigma^{(y)}$ stau factorii +1). Variațiile celor patru legături C—H, care se bucură de simetria proprie C_s (în raport cu planul $\sigma^{(x)}$), adică care nu se schimbă în urma aplicării operației $\sigma^{(x)}$, aparțin tipurilor de simetrie A_g, B_{1g}, B_{2u}, și B_{3u} (vezi în tabela 22.2 rîndurile pentru care în dreptul operației $\sigma^{(x)}$ stă factorul +1). Pentru variațiile celor patru unghiuri C—C—H (simetria proprie C_s) se obțin aceleași tipuri de simetrie A_g, B_{1g}, B_{2u} și B_{3u}, însă în virtutea condițiilor (22.19), pentru tipurile de simetrie A_g și B_{3u}, $\beta_1 = \beta_2 = -\frac{1}{2}\alpha_{12}$ și $\beta_3 = \beta_4 = -\frac{1}{2}\alpha_{34}$ și deplasările corespunzătoare coincid cu deplasările $\alpha_{12} = \alpha_{34}$ (pentru A_g) și $\alpha_{12} = -\alpha_{34}$ (pentru B_{3u}). În felul acesta rămîn deplasările independente de tipul B_{1g} și B_{2u}.

Ca rezultat am obținut toate cele nouă tipuri de deplasări pentru vibrațiile plane.

Pentru vibrațiile neplane este suficient să analizăm unghiurile ρ de ieșire a legăturilor C—H din planul moleculei (lucru care s-a și indicat cu semnele + și —, în funcție de semnul deplasărilor δ ale atomilor H după axa x și, prin urmare, de semnul unghiurilor $\rho = \frac{\delta}{\rho_{CH}}$, unde ρ_{CH} este lungimea legăturii C—H). Asemenea vibrații pot corespunde la patru tipuri de simetrie: $B_{1u}(\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4)$, $A_u(\rho_1 = -\rho_2 = -\rho_3 = \rho_4)$, $B_{2g}(\rho_1 = \rho_2 = -\rho_3 = -\rho_4)$ și

B_{3g} ($\rho_1 = -\rho_2 = \rho_3 = -\rho_4$), însă deplasările de ultimul tip (B_{3g}) nu corespund vibrației, ci rotației în jurul axei z (în jurul legăturii C = C), și de aceea ele nu trebuie luate în considerare. În felul acesta, pentru vibrațiile neplane obținem trei tipuri de deplasări.

Relațiile dintre coordonatele naturale și coordonatele de simetrie pentru toate tipurile de deplasări sînt indicate în figura 22.7.

În conformitate cu numărul vibrațiilor de fiecare tip de simetrie, la rezolvarea problemei privind vibrațiile plane se obține o ecuație de gradul al treilea și trei ecuații de gradul al doilea. Pentru vibrațiile neplane se obțin trei ecuații de gradul întîi, adică pentru gradele de libertate respective problema se rezolvă dintr-o dată.

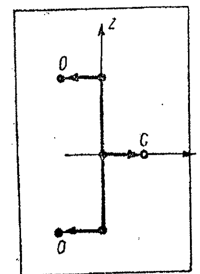
§ 22.3. VIBRAȚII DUBLE ȘI TRIPLU DEGENERATE

În cazul moleculelor a căror configurație de echilibru are axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$ și face parte din categoria grupurilor punctuale cu simetrie medie și înaltă, clasificarea vibrațiilor după tipurile de simetrie este mai complicată decît în cazul în care asemenea axe lipsesc. În aceste cazuri, așa cum s-a menționat la începutul capitolului (vezi p. 771), există tipuri de simetrie cărora le corespund vibrații degenerate, și anume vibrații dublu degenerate, în cazul existenței unei axe de simetrie preferențiale de ordin $n \geqslant 3$, și dublu și triplu degenerate, în cazul existenței cîtorva axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$. În acest paragraf vom discuta exemple de vibrații dublu și triplu degenerate, pentru ca mai tîrziu să efectuăm o clasificare completă a vibrațiilor după tipurile de simetrie.

Exemplul cel mai simplu de vibrații dublu degenerate îl oferă vibrațiile de deformație ale moleculei CO_2. Am discutat mai înainte vibrațiile de valență (simetrică și antisimetrică) ale acestei molecule, care se produc de-a lungul axei moleculei și sînt nedegenerate (vezi p. 723 și fig. 21.1). Deplasările și coordonatele de simetrie corespunzătoare, $q_1 = q_2 = q_s$ și $q_1 = -q_2 = q_a$, nu se schimbă la o rotație în jurul axei cu un unghi arbitrar φ, în particular cu un unghi de 180° (adică la aplicarea operației de simetrie C_2); la o oglindire în centru, coordonata q_s își păstrează semnul, adică este pară, iar coordonata q_a își schimbă semnul, adică este impară. În conformitate cu notațiile introduse în paragraful precedent, vibrațiile în cauză aparțin tipurilor de simetrie A_g și A_u. Dimpotrivă, în cazul unei vibrații de deformație, atomii se mișcă perpendicular pe axa moleculei (fig. 22.8 *a*), ceea ce duce la o încovoiere a moleculei. Se vede imediat că deplasările își schimbă semnul în cazul unei rotații C_2 cu 180° în jurul axei moleculei (axa z), cum și în cazul unei oglindiri în centrul de simetrie i și într-un plan care trece prin axa moleculei și este perpendicular pe planul vibrațiilor.

Particularitatea cea mai importantă a vibrațiilor de deformație ale moleculei CO_2 constă în aceea că ele se pot produce în orice plan care trece prin axa moleculei (vezi. fig. 22.8 *b*). Analizînd pentru simplitate deplasarea atomului C față de atomii O, o vom descompune în deplasări după două direcții perpendiculare între ele (axele x și y). În felul acesta, vibrația care are loc într-un plan oarecare ce trece prin axa moleculei se descompune în două vibrații independente, care au loc în planele xz și yz, fapt care corespunde la două grade de libertate. Tocmai de aceea molecula CO_2 are

patru și nu trei grade de libertate de vibrație: două grade de libertate ale vibrațiilor de valență și două grade de libertate ale vibrațiilor de deformație. Cum, în virtutea simetriei axiale, frecvența vibrațiilor nu poate depinde de planul în care acestea au loc, vibrațiile de deformație sînt dublu



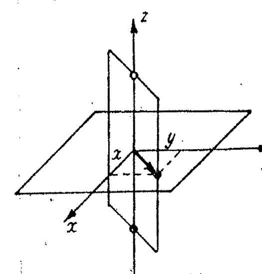


Fig. 22.8. — Vibrațiile dublu degenerate ale moleculei: *a* — vibrație în planul yz; *b* — vibrație într-un plan oarecare.

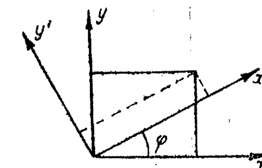


Fig. 22.9. — Transformarea deplasărilor atomului cu ocazia unei rotiri în jurul axei moleculei.

degenerate; vibrațiile independente din cele două plane perpendiculare între ele se produc cu aceeași frecvență.

Să analizăm acum în ce mod se transformă coordonatele de vibrație la aplicarea operațiilor de simetrie. Vom introduce drept coordonate de vibrație independente deplasările x și y ale atomului C de-a lungul axelor respective (vezi figura 22.8 *b* și fig. 22.9).

Cu ocazia rotației $C\varphi$ în jurul axei moleculei cu un unghi φ, coordonatele x și y se transformă după binecunoscuta lege

$$\left.\begin{aligned} x' &= C_\varphi x = x\cos\varphi + y\sin\varphi, \\ y' &= C_\varphi y = -x\sin\varphi + y\cos\varphi. \end{aligned}\right\} \qquad (22.20)$$

Invers,

$$\left.\begin{aligned} x &= x'\cos\varphi - y'\sin\varphi, \\ y &= x'\sin\varphi + y'\cos\varphi. \end{aligned}\right\} \qquad (22.21)$$

În felul acesta, cu ocazia rotației cu un unghi oarecare, coordonatele de vibrație se transformă una într-alta, în particular, la o rotație C_4, cu un unghi $\varphi = \frac{\pi}{2} = 90°$ $x' = C_4 x = y$, $y' = C_4 y = -x$, adică x și y se transformă unul într-altul.

Degenerarea este legată tocmai de faptul că nu se pot separa coordonatele de vibrație corespunzătoare diverselor grade de libertate care, în urma aplicării operațiilor de simetrie, să se transforme independent una față de alta. Gradul de degenerescență este egal cu numărul coordonatelor esențialmente legate între ele În cazul considerat avem două coordonate esențialmente legate între ele și, ca urmare, se obține o dublă degenerare.

În cazul grupurilor abeliene, ale căror elemente comută toate între ele, coordonatele pot fi totdeauna alese în aşa fel încît la oricare operaţii de simetrie ele să se transforme una într-alta (pînă la un factor constant egal în valoare absolută cu unitatea) şi degenerarea să nu aibă loc. În cazul grupurilor neabeliene, aceasta nu se poate face şi totdeauna există ansambluri de coordonate legate între ele, fapt care conduce la degenerare. Pentru grupurile de simetrie joasă, discutate în paragraful precedent, şi care sînt abeliene, vibraţiile tuturor tipurilor de simetrie sînt nedegenerate (vezi, de exemplu, pentru cazul grupului C_{2v} transformările (22.14); coordonatele q_s şi q_a se transformă una într-alta pînă la semn).

Din punctul de vedere al teoriei grupurilor, transformările liniare ale coordonatelor de vibraţie formează cu ocazia operaţiilor de simetrie reprezentarea grupului punctual căruia îi aparţine molecula. Aşa cum s-a indicat în capitolul 3 (vezi p. 93), prin reprezentarea grupului se înţelege ansamblul transformărilor liniare corespunzătoare elementelor acestui grup, iar numărul mărimilor care se transformă între ele determină dimensiunea reprezentării*. În cazul considerat de transformare a coordonatelor x şi y avem o reprezentare bidimensională, care se poate scrie sub o formă analogă cu (3.51):

operaţiile grupului	C_1	C_φ	S_φ	i	σ_v	C_2	
matricele transformării	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -\sin\varphi & \cos\varphi \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\cos\varphi & \sin\varphi \\ -\sin\varphi & \cos\varphi \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	(22.22)

Aici s-au introdus matricele transformărilor, ţinîndu-se seama că pentru molecula CO_2 avem grupul simetrie $D_{\infty h}$, care include inversiunea i, oglindirile în planele verticale σ_v**, rotaţiile însoţite de oglindiri $S_\varphi = \sigma_h C_\varphi$ şi rotaţiile $C_2 = \sigma_h \sigma_v$ în jurul axelor orizontale de ordinul doi; pentru ultimele două operaţii se obţin aceleaşi matrice ca pentru C_φ şi respectiv, σ_v, ca urmare a faptului că operaţia σ_h nu modifică coordonatele x şi y.

Matricele (22.22) constituie o reprezentare bidimensională a grupului $D_{\infty h}$, care este o reprezentare ireductibilă (vezi p. 93): această reprezentare nu poate fi redusă printr-o altă alegere a coordonatelor de vibraţie la un ansamblu de două reprezentări monodimensionale aşa fel încît fiecare coordonată să se transforme în ea însăşi. Ireductibilitatea reprezentării (22.22) determină tocmai dubla degenerare a vibraţiilor: coordonatelor echipotente x şi y, indisolubil legate între ele, le corespund frecvenţe de vibraţie egale. Reprezentarea (22.22) determină tipul de simetrie dublu degenerat.

De ireductibilitatea reprezentării (22.22) ne putem convinge dacă introducem în locul coordonatelor de vibraţie x şi y combinaţiile lor liniare $x + iy$ şi $x - iy$, care în acest caz au un sens simplu, şi anume $x \pm iy$ dă o suprapunere între vibraţia de-a lungul axei x şi vibraţia de-a lungul axei y, deplasată ca fază cu $\pm \frac{\pi}{2}$ (pentru $x = x_0 e^{i\omega t}$ şi $y = y_0 e^{i\omega t}$ avem $\pm iy = y_e e^{\pm i\frac{\pi}{2}} e^{i\omega t} = y_0 e^{i\left(\omega t \pm \frac{\pi}{2}\right)}$, vezi nota de la p. 139). În conformitate cu (22.20), $x' + iy' = (x\cos\varphi + y\sin\varphi) + i(-x\sin\varphi + y\cos\varphi) = x(\cos\varphi - i\sin\varphi) + y(\sin\varphi + i\cos\varphi) = x(\cos\varphi - i\sin\varphi) + iy(\cos\varphi - i\sin\varphi)$ de unde, în baza relaţiei $\cos\varphi - i\sin\varphi = e^{-i\varphi}$, obţinem $x' + iy' = e^{-i\varphi}(x + iy)$; în mod analog $x' - iy' = e^{i\varphi}(x - iy)$. În felul acesta, coordonatele $x + iy$ şi $x - iy$ se transformă cu ocazia operaţiei C_φ una într-alta pînă la factorii $e^{-i\varphi}$ şi $e^{i\varphi}$, egali în valoare absolută cu unitatea, iar matricea coeficienţilor de transformare este de forma $\begin{vmatrix} e^{-i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} \end{vmatrix}$. Pentru operaţiile C_1 şi i se obţin vechile matrice, însă pentru operaţia de oglindire σ_v rezultatul este altul. la o oglindire în planul xz ($x' = x$, $y' = -y$) şi o rotaţie în jurul axei x cu 180°

$$\left.\begin{aligned} x' + iy' &= \sigma_v(x + iy) = x - iy = 0\,(x + iy) + 1\,(x - iy), \\ x' - iy' &= \sigma_v(x - iy) = x + iy = 1\,(x + iy) + 0\,(x - iy), \end{aligned}\right\} \qquad (22.23)$$

adică coordonatele $x + iy$ şi $x - iy$ se transformă una într-alta şi matricea transformării este de forma $\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$. În locul reprezentării (22.22) obţinem o nouă reprezentare:

operaţiile grupului	C_1	C_φ	S_φ	i	σ_v	C_2	
matricele transformării	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} e^{-i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} e^{-i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$	(22.24)

În felul acesta, coordonatele $x + iy$ şi $x - iy$ se transformă una prin cealaltă şi nu numai una într-alta, adică coordonatele de vibraţie într-adevăr nu se pot separa; aceasta înseamnă că reprezentarea este ireductibilă.

Menţionăm că pentru grupul C_∞ din care lipsesc operaţiile σ_v şi C_2, $x + iy$ şi $x - iy$ se transformă independent una faţă de alta. Obţinem două reprezentări unidimensionale:

operaţiile grupului	C_1	C_φ	
transformările pentru $x + iy$	1	$e^{-i\varphi}$	(22.25)
transformarea pentru $x - iy$	1	$e^{i\varphi}$	

Însă, deşi aceste reprezentări sînt independente, ele sînt totuşi complex-conjugate. Frecvenţele de vibraţie ale coordonatelor complex-conjugate $x + iy$ şi $x - iy$ sînt, ca şi înainte, egale. Pentru grupul abelian C_∞, coordonatele $x + iy$ şi $x - iy$ constituie un exemplu de degenerare distinctă a coordonatelor (spre deosebire de degenerarea concomitentă a coordonatelor), despre care s-a vorbit în § 18.4 (p. 615). În cazul moleculelor liniare, care totdeauna au plane de simetrie σ_v care condiţionează degenerarea concomitentă, degenerarea distinctă a vibraţiilor nu are loc, însă ea se obţine pentru molecule ale căror configuraţii de echilibru se bucură de simetria C_n sau C_{nh} ($n \geqslant 3$).

Principala caracteristică a transformărilor coordonatelor cu ocazia aplicării operaţiilor de simetrie şi a reprezentărilor grupului corespunzător sînt *caracterele* (vezi sfîrşitul § 3,4. p. 95), sumele elementelor diagonale ale matricelor de transformare.

Pentru matricele reprezentării (22.22), caracterele sînt

$$\chi(C_1) = 2,\ \chi(C_\varphi) = \chi(S_\varphi) = 2\cos\varphi,\ \chi(i) = -2,\ \chi(\sigma_v) = \chi(C_2) = 0. \qquad (22.26)$$

Caracterele nu depind de alegerea coordonatelor iniţiale*. În particular, cu ocazia trecerii de la coordonatele x, y la coordonatele $x + iy$, $x - iy$, caracterele nu se modifică, lucru ce se vede din (22.22) şi (22.24). O altă proprietate importantă a caracterelor constă în aceea că ele sînt aceleaşi pentru operaţii de simetrie aparţinînd aceleiaşi clase (vezi § 18.4, p. 622), în particular pentru operaţiile C_φ şi $C_{-\varphi}$ care aparţin aceleiaşi clase (în cazul existenţei planelor σ_v) (vezi (22.26)). De aceea de obicei se indică caracterul o dată pentru toate operaţiile care fac parte dintr-o anumită clasă. În cazul grupului $D_{\infty h}$, pentru tipurile de simetrie dublu degenerate avem următorul ansamblu de caractere:

clasa operaţiilor	C_1	C_φ	S_φ	i	σ_v	C_2	
caracterul	2	$2\cos\varphi$	$2\cos\varphi$	-2	0	0.	(22.27)

---

* În capitolul 3 s-au transformat liniar funcţiile de undă; aici analizăm transformările liniare de coordonate, însă, din punctul de vedere al teoriei grupurilor, aceasta nu prezintă nici o importanţă.

** Matricea $\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$ corespunde oglindirii $\sigma_v^{(y)}$ în planul xz pentru care

$$x' = x = 1\cdot x + 0\cdot y,$$
$$y' = -y = 0\cdot x - 1y.$$

* În cazul transformării funcţiilor de undă, (vezi p. 92) — de alegerea sistemului acestor funcţii.

50 — c. 168

O asemenea tabelă de caractere determină reprezentarea ireductibilă corespunzătoare şi, prin urmare, tipul de simetrie. Tabelele 22.1 şi 22.2, referitoare la tipurile de simetrie pentru grupurile C_{2v} şi D_{2h}, sînt tabele de caractere ale unor reprezentări unidimensionale, în baza cărora se transformă coordonatele de vibraţie în cazul grupurilor de simetrie inferioară; în aceste cazuri foarte simple, coeficienţii cu care se înmulţesc coordonatele de vibraţie cu ocazia aplicării operaţiilor de simetrie sînt matrice unidimensionale, ale căror caractere coincid cu

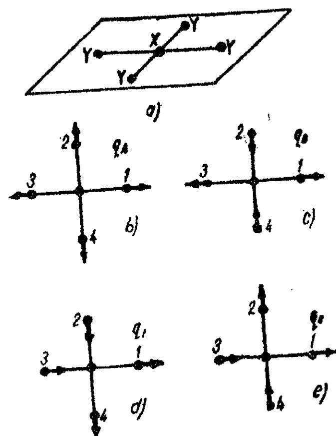


Fig. 22.10. — Vibraţiile de valenţă plane ale moleculei de tip XY_4: *a* — configuraţia de echilibru a moleculei; *b* — deplasări simetrice; *c* — deplasări antisimetrice; *d*, *e* — deplasări dublu degenerate.

coeficienţii corespunzători. Matrice unidimensionale avem şi în exemplul (22.25), cînd caracterele a două reprezentări, formate prin transformările coordonatelor $x + iy$ şi $x - iy$ complex-conjugate, sînt şi ele complex-conjugate.

Diverselor reprezentări ireductibile le corespund şi diverse ansambluri de caractere. Caracterele prezintă şi o serie de alte proprietăţi importante, asupra cărora însă nu avem posibilitatea să ne oprim aci (vezi, de exemplu, [137], § 20).

Un alt exemplu de vibraţii dublu degenerate îl oferă vibraţiile plane de valenţă ale moleculei de tip XY_4 (fig. 22.10 *a*) * care are simetria D_{4h}. Pentru variaţiile lungimilor celor patru legături X—Y putem introduce coordonatele de simetrie (fig. 22.10 *b*, *c*, *d*, *e*)

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= \quad q_2 = \quad q_3 = \quad q_4 = q_A, \\ q_1 &= -q_2 = \quad q_3 = -q_4 = q_B, \\ q_1 &= -q_2 = -q_3 = \quad q_4 = q_{\text{I}}, \\ q_1 &= \quad q_2 = -q_3 = -q_4 = q_{\text{II}}. \end{aligned}\right\} \tag{22.28}$$

* Din această categorie trebuie să facă parte ionul $(PtCl_4)^-$; deşi acest caz se întîlneşte practic rar, tratarea lui prezintă totuşi interes din punct de vedere metodic ca urmare a simplităţii lui.

Coordonata q_A nu se modifică oricare ar fi operaţiile de simetrie, coordonata q_B îşi schimbă semnul la o rotaţie C_4 cu 90°, coordonatele q_{I} şi q_{II}, aşa cum se poate uşor vedea, se transformă cu ocazia acestei operaţii una într-alta, şi anume (vezi fig. 22.10 *d* şi *e*):

$$\left.\begin{aligned} q'_{\text{I}} &= C_4 q_{\text{I}} = \quad q_{\text{II}}, \\ q'_{\text{II}} &= C_4 q_{\text{II}} = -q_{\text{I}}. \end{aligned}\right\} \tag{22.29}$$

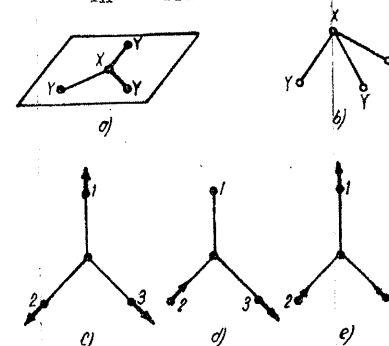


Fig. 22.11. — Vibraţiile de valenţă ale unei molecule de tip XY_3: *a* — configuraţia de echilibru a unei molecule plane; *b* — configuraţia de echilibru a unei molecule piramidale; *c* — deplasări total simetrice; *d*, *e* — deplasări dublu degenerate.

Cu ocazia rotaţiei C_2 cu 180°, ele schimbă semnul, lucru ce se poate uşor obţine repetînd operaţia C_4 de două ori ($C_4^2 = C_2$) şi urmărind figura. Este evident că deplasărilor reprezentate în figura 22.10 *d* şi *e* le corespund aceleaşi frecvenţe de vibraţie, în perfect acord cu faptul că coordonatele de simetrie q_{I} şi q_{II} se transformă concomitent. În felul acesta, în cazul de faţă, celor patru coordonate q_A, q_B, q_{I} şi q_{II} le corespund o vibraţie aparţinînd tipului de simetrie nedegenerată *A* (vibraţie total simetrică), o vibraţie aparţinînd tipului de simetrie nedegenerată *B* (antisimetrică în raport cu axa C_4) şi o vibraţie aparţinînd tipului de simetrie dublu degenerată, notată, de obicei, cu *E*.

Un caz mai complicat îl oferă vibraţiile moleculelor de tipul XY_3, plană (grupul D_{3h}, fig. 22.11 *a*) sau piramidală (grupul C_{3v}, fig. 22.11 *b*), exemplul concret oferindu-l molecula de amoniac NH_3.

Pentru variaţiile lungimilor celor trei legături echivalente q_1, q_2, q_3 se pot introduce coordonatele de simetrie (vezi fig. 22.11 *c*, *d*, *e*)

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= \quad q_2 = \quad q_3 = q_A, \\ q_1 &= 0, \quad q_2 = -q_3 = q_{\text{I}}, \\ \frac{q_1}{2} &= -\,q_2 = -q_3 = q_{\text{II}}. \end{aligned}\right\}. \tag{22.30}$$

Coordonata q_A nu se modifică oricare ar fi operațiile de simetrie aplicate și corespunde vibrațiilor total simetrice ; coordonatele q_I și q_{II} se transformă cu prilejul operațiilor de simetrie după o reprezentare ireductibilă bidimensională ; așa cum se poate arăta [55], lor le corespund frecvențe de vibrație egale. În felul acesta avem vibrații dublu degenerate care diferă prin forma lor ; pentru una dintre vibrații variază în sens opus ($q_2 = -q_3$) numai două legături, iar pentru celălalt caz toate cele trei, și anume cu amplitudini diferite. Vom analiza mai în amănunt în paragraful următor problema privind tipurile de simetrie pentru grupul C_{3v} (vezi p. 790 și tabela 22.3).

Pînă în prezent am analizat exemple de vibrații dublu degenerate. Drept exemplu de vibrații triplu degenerate pot servi vibrațiile de valență ale moleculei de metan, CH_4, care se bucură de simetria T_d (vezi § 18.5, p. 626). Pentru variațiile lungimilor celor patru legături C—H putem introduce coordonatele de simetrie (fig. 22.12 *a, b, c, d*) :

$$\left.\begin{aligned} q_1 = \quad q_2 = \quad q_3 = \quad q_4 &= q_A, \\ q_1 = \quad q_2 = -q_3 = -q_4 &= q_I, \\ q_1 = -q_2 = \quad q_3 = -q_4 &= q_{II}, \\ q_1 = -q_2 = -q_3 = \quad q_4 &= q_{III}. \end{aligned}\right\} \tag{22.31}$$

Coordonata q_A nu se modifică la aplicarea diverselor operații de simetrie și corespunde, ca și în cazul moleculei plane de tip XY_4 (vezi (22.28)), vibrațiilor total simetrice. Așa cum se poate ușor vedea, cu ocazia operațiilor de simetrie, coordonatele q_I, q_{II}, q_{III} se transformă una într-alta sau identic. De exemplu, cu ocazia rotației $C_3^{(1)}$ cu 120° în jurul unei axe de ordinul trei care trece prin atomul 1, atomul 2 ocupă locul atomului 3, atomul 3 ocupă locul atomului 4 și atomul 4 ocupă locul atomului 2 și avem

$$q_I' = q_{II}, \quad q_{II}' = q_{III}, \quad q_{III}' = q_I. \tag{22.32}$$

Cu ocazia rotației $C_2^{(x)}$ cu 180° în jurul axei x, își schimbă locurile atomii 1 și 2 și atomii 3 și 4 :

$$q_I' = q_I, \quad q_{II}' = -q_{II}, \quad q_{III}' = -q_{III}. \tag{22.33}$$

Deplasările corespunzătoare coordonatelor de simetrie q_I, q_{II}, q_{III} sînt așezate în același mod față de axele x, y și, respectiv, z : de-a lungul axei date cele două legături din față se lungesc, în timp ce cele două legături din spate se scurtează (fig. 22.12 *b, c, d*).

Este clar că celor trei tipuri de deplasare le corespund frecvențe egale, adică avem o vibrație triplu degenerată.

Menționăm că legea de transformare a coordonatelor de simetrie q_I, q_{II}, q_{III} coincide cu legea de transformare a coordonatelor x, y, z. De exemplu, cu ocazia rotației $C_3^{(1)}$, axa x ocupă locul axei y, axa y ocupă locul axei z și axa z ocupă locul axei x, adică

$$x' = y, \quad y' = z, \quad z' = x, \tag{22.34}$$

iar cu ocazia rotației $C_2^{(x)}$

$$x' = x, \quad y' = -y, \quad z' = -z, \tag{22.35}$$

în conformitate cu (22.32) și (22.33).

Caracterele vibrațiilor triplu degenerate de felul celor discutate pot fi ușor determinate pentru toate cele cinci clase posibile de operații de simetrie aparținînd grupului T_d (vezi (18.28)).

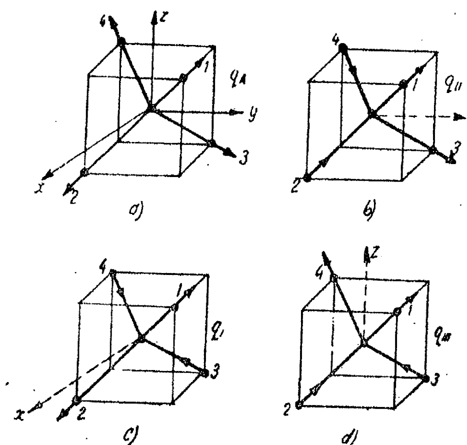


Fig. 22.12. — Vibrațiile de valență ale moleculei de metan : *a* — deplasări total simetrice ; *b, c, d* — deplasări triplu degenerate.

Cu ocazia rotațiilor C_3, toate coordonatele își schimbă locurile și $\chi(C_3) = 0$. Cu ocazia rotațiilor C_2 în jurul axelor x, y, z, coordonatele se transformă identic : una dintre coordonate își păstrează semnul, iar două coordonate și-l schimbă (vezi (22.33)), prin urmare $\chi(C_2) = -1$. Cu ocazia rotațiilor S_4 în jurul axelor x, y, z însoțite de oglindire, una dintre coordonate își schimbă semnul, iar alte două se transformă una într-alta ; de aceea iarăși avem $\chi(S_4) = -1$. Cu ocazia oglindirilor σ_d în plane diagonale care trec prin fețe opuse, una dintre coordonate se transformă în ea însăși, păstrînd semnul, iar celelalte două se transformă una într-alta și $\chi(\sigma_d) = 1$. În sfîrșit, pentru operația identică C_1, $\chi(C_1) = 3$.

În felul acesta avem următorul ansamblu de caractere pentru vibrațiile triplu degenerate și pentru coordonatele x, y, z, înseși :

operațiile de simetrie ...	C_1	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	
caractere	3	0	−1	1	−1	(22.36)

(22.36) constituie încă un exemplu de caracteristică a tipului de simetrie cu ajutorul cunoașterii ansamblului de caractere care determină legea de transformare a coordonatelor de simetrie la aplicarea diverselor operații de simetrie.

Exemplele tratate arată modul în care apariția vibrațiilor degenerate este legată de proprietățile de simetrie ale moleculei de apartenența configurației ei de echilibru la grupul de simetrie de un anumit tip.

§ 22.4. TIPURILE DE SIMETRIE PENTRU MOLECULE CARE FAC PARTE DIN GRUPURILE PUNCTUALE DE SIMETRIE MEDIE ȘI ÎNALTĂ

Acum putem urmări care anume tipuri de simetrie ale vibrațiilor, nedegenerate și degenerate, sînt posibile pentru diversele grupuri cu axe de simetrie de ordin $n \geqslant 3$.

În primul rînd se poate determina pentru un grup dat numărul total al diverselor tipuri de simetrie, cum și numărul tipurilor de simetrie pentru fiecare grad de degenerescență.

Așa cum se poate arăta [59], [137], pentru oricare grup *numărul total al tipurilor de simetrie este egal cu numărul r al claselor operațiilor de simetrie.* Așa cum am văzut în capitolul 18 (p. 623), pentru grupurile abeliene numărul claselor r este egal cu ordinul h al grupului și de aici decurge rezultatul formulat în § 22.2 (p. 779) pentru grupurile de simetrie joasă, conform căruia numărul tipurilor de simetrie este egal cu ordinul h al grupului. Pentru grupurile neabeliene, numărul claselor este mai mic decît ordinul grupului și de aceea numărul tipurilor de simetrie este totdeauna mai mic decît ordinul grupului.

Există o formulă generală care permite să se determine pentru un grup dat numărul tipurilor de simetrie cu diverse grade de degenerescență. Să presupunem că gradul de degenerescență al celui de al i-lea tip de simetrie este $k_i (i = 1, 2, \ldots, r$, unde r este numărul claselor). Atunci ordinul grupului este

$$h = k_1^2 + k_2^2 + \ldots + k_r^2 = \sum_{i=1}^{r} k_i^2, \tag{22.37}$$

adică ordinul grupului este egal cu suma pătratelor gradelor de degenerescență ale tuturor tipurilor de simetrie posibile. Dezvoltarea (22.37) a ordinului grupului într-o sumă de r pătrate este totdeauna unică. Pentru grupurile abeliene, toți k_i sînt egali cu unitatea și h este pur și simplu egal cu suma a h unități.

Să ilustrăm formula (22.37) pe exemple concrete.

Pentru grupul C_{3v} de ordinul $h = 6$, în conformitate cu (18.24), operațiile de simetrie se împart în trei clase. Prin urmare, 6 trebuie descompus într-o sumă de trei pătrate, ceea ce dă

$$6 = 1^2 + 1^2 + 2^2 = 1 + 1 + 4, \tag{22.38}$$

adică se obțin două tipuri de simetrie de vibrații nedegenerate și un tip de simetrie de vibrații degenerate.

Pentru un grup mai complicat, T_d, de ordinul $h = 24$, în conformitate cu (18.28), operațiile de simetrie se împart în cinci clase. Prin urmare 24 trebuie descompus într-o sumă de cinci pătrate, ceea ce dă

$$24 = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 1 + 1 + 4 + 9 + 9, \tag{22.39}$$

adică se obțin două tipuri de simetrie de vibrații nedegenerate, un tip de

simetrie de vibrații dublu degenerate și două tipuri de simetrie de vibrații triplu degenerate.

Se obișnuiește să se noteze tipurile de simetrie nedegenerate, ca și în cazul grupurilor cu simetrie joasă, cu literele A și B, tipurile de simetrie dublu degenerate cu litera E și tipurile de simetrie triplu degenerate cu litera F. Pentru grupurile de simetrie medie, care conțin operații de rotație în jurul unei axe preferențiale de simetrie C_n de ordin $n \geqslant 3$, A simbolizează tipurile nedegenerate de simetrie pentru care coordonata de vibrație nu se schimbă cu ocazia rotațiilor în jurul acestei axe, iar B tipurile de simetrie nedegenerate pentru care această coordonată schimbă semnul la aplicarea operației C_n*. Diversele tipuri de simetrie de un anumit gen (A, B, E, F), atunci cînd ele sînt mai multe, se notează cu indici suplimentari : se folosesc astfel literele g și u (pentru tipurile de simetrie pare și impare), semnele prim și secund (pentru indicarea comportării față de oglindirea în planul σ_h perpendicular pe axa preferențială) sau cifre (de exemplu 1,2 pentru a deosebi două tipuri de simetrie față de o anumită rotație în jurul axei C_2 perpendiculară pe axa preferențială, sau față de oglindirea în planul σ_v care trece prin axa preferențială).

Tipurile posibile de simetrie pentru grupurile C_{3v}, două nedegenerate și unul dublu degenerat, se notează cu A_1, A_2 și E. Tipurile A_1 și A_2 diferă prin comportarea lor față de oglindire în planele de simetrie σ_v : în cazul tipului total simetric A_1 semnul se păstrează, iar în cazul tipului A_2 semnul se schimbă. În felul acesta dezvoltării (22.38) îi corespund tipurile de simetrie :

$$C_{3v} \qquad A_1, A_2, E. \tag{22.40}$$

Coordonata de simetrie q_A din (22.30) se referă la tipul A_1, iar perechea de coordonate q_I și q_{II} la tipul E.

Tipurile posibile de simetrie pentru grupul T_d — două nedegenerate, unul dublu degenerat și două triplu degenerate — se notează cu A_1, A_2, E, F_1 și F_2. Tipurile A_1 și A_2, analog cazului grupului C_{3v}, diferă prin comportarea lor cu ocazia oglindirii : în cazul tipului total simetric A_1 se păstrează semnul, iar pentru tipul A_2 semnul se modifică cu ocazia oglindirii în planele σ_d, care trec prin muchiile opuse ale cubului. Tipurile F_1 și F_2 diferă de asemenea prin comportarea la oglindire în aceste plane, însă într-un mod mai complicat. În felul acesta, în conformitate cu dezvoltarea (22.39), avem tipurile de simetrie

$$T_d \qquad A_1, A_2, E, F_1, F_2. \tag{22.41}$$

Coordonata de simetrie q_A din (22.31) se referă la tipul A_1, iar grupul celor trei coordonate q_I, q_{II}, q_{III} la tipul F_2.

Menționăm că vibrațiile total simetrice aparțin totdeauna tipului de simetrie nedegenerat A (în cazul grupurilor C_{3v} și T_d tipului A_1).

* Aceasta este posibil doar în cazul unui n par, deoarece în cazul unor n impari operația C_n^n ar fi dat $(-1)^n = -1$, iar $C_n^n = C_1$.

În tabelele date mai jos (tabelele 22.3—22.11) sînt trecute tipurile de simetrie pentru grupurile punctuale de simetrie medie şi înaltă, cele mai importante în tratarea spectrelor de vibraţie şi electronice ale moleculelor *. În prima coloană din tabelă sînt date notaţiile tipurilor de simetrie, iar în ultima coloană sînt trecute componentele P_λ, μ_λ, şi $\alpha_{\lambda\mu}$ aparţinînd tipurilor corespunzătoare de simetrie, ca şi în cazul tabelelor 22.1 şi 22.2. Pentru fiecare tip de simetrie există date care caracterizează comportarea lui faţă de operaţiile de simetrie de diverse clase. Tipurile de simetrie nede-

Tabela 22.3

Tipurile de simetrie pentru grupul C_{3v}

C_{3v}	C_1	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	P_z; α_{zz}, $\alpha_{xx}+\alpha_{yy}$
A_2	1	1	−1	μ_z
E		−1	0	P_x, P_y; μ_x, μ_y; α_{xz}, α_{yz}; $\alpha_{xx}-\alpha_{yy}$, α_{xy}

Tabela 22.4

Tipurile de simetrie pentru grupul D_{3h}

D_{3h}	C_1	$2C_3$	$3\sigma_v$	σ_h	$2S_3$	$3C_2$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	α_{zz}, $\alpha_{xx}+\alpha_{yy}$
A_1''	1	1	−1	−1	1	1	
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	μ_z
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	P_z
E'	2	−1	0	2	−1	0	P_x, P_y; $\alpha_{xx}-\alpha_{yy}$, α_{xy}
E''	2	−1	0	−2	1	0	α_{xz}, α_{yz}; μ_x, μ_y

Tabela 22.5

Tipurile de simetrie pentru grupul D_{3d}

D_{3d}	C_1	$2C_3$	$3\sigma_d$	i	$2S_6$	$3C_2$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	α_{zz}, $\alpha_{xx}+\alpha_{yy}$
A_{1u}	1	1	−1	−1	1	1	
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	μ_z
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	P_z
E_g	2	−1	0	2	−1	0	$\alpha_{xx}-\alpha_{yy}$; α_{xy}, α_{xz}, α_{yz}; μ_x, μ_y
E_u	2	−1	0	−2	1	0	P_x, P_y

* Tabele pentru alte grupuri punctuale se găsesc în monografia lui Herzberg [53]

Tabela 22.6

Tipurile de simetrie pentru grupul D_{4h}

D_{4d}	C_1	$2C_4$	$C_4^2=C_2$	$2C_2$	$2C_2'$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2S_4$	i	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	α_{zz}, $\alpha_{xx}+\alpha_{yy}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	μ_z
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	1	1	−1	−1	P_z
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	$\alpha_{xx}-\alpha_{yy}$
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	−1	1	1	−1	
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	α_{xy}
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	
E_g	2	0	−2	0	0	−2	0	0	0	2	μ_x, μ_y; α_{xz}, α_{yz}
E_u	2	0	−2	0	0	2	0	0	0	−2	P_x, P_y

Tabela 22.7

Tipurile de simetrie pentru grupul D_{5h}

D_{5h}	C_1	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^2$	$5C_2$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	α_{zz}, $\alpha_{xx}+\alpha_{yy}$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	μ_z
A_2''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	P_z
E_1'	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	1	2 cos 72°	2 cos 144°	0	P_x, P_y
E_1''	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	−1	−2 cos 72°	−2 cos 144°	0	α_{xz}, α_{yz}; μ_x, μ_y
E_2'	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	1	2 cos 144°	2 cos 72°	0	$\alpha_{xx}-\alpha_{yy}$, α_{xy}
E_2''	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	−1	−2 cos 144°	−2 cos 72°	0	

Tabela 22.8

Tipurile de simetrie pentru grupul D_{6h}

D_{6h}	C_1	$2C_6$	$2C_6^2$	C_6^3	$3C_2$	$3C_2'$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	$S_6^3=i$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	α_{zz}, $\alpha_{xx}+\alpha_{yy}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	1	μ_z
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	P_z
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	−1	1	1	−1	1	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	1	−1	
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	−2	0	0	−1	1	2	α_{xz}, α_{yz}; μ_x, μ_y
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	2	0	0	1	−1	−2	P_x, P_y
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	0	0	−1	−1	2	$\alpha_{xx}-\alpha_{yy}$, α_{xy}
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	0	0	1	1	−2	

Tabela 22.9

Tipurile de simetrie pentru grupurile $C_{\infty v}$ şi $D_{\infty h}$

$C_{\infty v}$	$D_{\infty h}$	C_1	$2C_\varphi$	σ_v	σ_h	$S_2 = i$	$2S_\varphi$	C_2	
$A_1\ (\Sigma^+)$	$A_{1g}\ (\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1	1	α_{zz}, $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}$
	$A_{1u}\ (\Sigma_u^+)$	1	1	1	−1	−1	−1	−1	P_z
$A_2\ (\Sigma^-)$	$A_{2g}\ (\Sigma_g^-)$	1	1	−1	1	1	1	−1	μ_z
	$A_{2u}\ (\Sigma_u^-)$	1	1	−1	−1	−1	−1	1	
$E_1\ (\Pi)$	$E_{1g}\ (\Pi_g)$	2	$2\cos\varphi$	0	−2	2	$-2\cos\varphi$	0	μ_x, μ_y; α_{xz}, α_{yz}
	$E_{1u}\ (\Pi_u)$	2	$2\cos\varphi$	0	2	−2	$2\cos\varphi$	0	P_x, P_y
$E_2\ (\Delta)$	$E_{2g}\ (\Delta_g)$	2	$2\cos 2\varphi$	0	2	2	$2\cos 2\varphi$	0	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$, α_{xy}
	$E_{2u}\ (\Delta_u)$	2	$2\cos 2\varphi$	0	−2	−2	$-2\cos 2\varphi$	0	
$E_3\ (\Phi)$	$E_{3g}\ (\Phi_g)$	2	$2\cos 3\varphi$	0	−2	2	$-2\cos 3\varphi$	0	
	$E_{3u}\ (\Phi_u)$	2	$2\cos 3\varphi$	0	2	−2	$-2\cos 3\varphi$	0	
. . .	. . . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . .

Tabela 22.10

Tipurile de simetrie pentru grupul T_d

T_d	C_1	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3C_2$	
A_1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	−1	−1	1	
E	2	−1	0	0	2	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$, $2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
F_1	3	0	−1	1	−1	μ_x, μ_y, μ_z
F_2	3	0	1	−1	−1	P_x, P_y, P_z; α_{yz}, α_{zx}, α_{xy}

Tabela 22.11

Tipurile de simetrie pentru grupul O_h

O_h	l	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	$S_2 = i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	
E_g	2	−1	0	0	2	1	0	−1	2	0	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$, $2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
E_u	2	−1	0	0	2	−1	0	1	−2	0	
F_{1g}	3	0	−1	1	−1	1	1	0	−1	−1	μ_x, μ_y, μ_z
F_{1u}	3	0	−1	1	−1	−1	−1	0	1	1	
F_{2g}	3	0	1	−1	−1	1	−1	0	−1	1	α_{yz}, α_{zx}, α_{xy}
F_{2u}	3	0	1	−1	−1	−1	1	0	1	−1	P_x, P_y, P_z

generate păstrează sau schimbă semnul la fiecare dintre operaţiile de simetrie (1 sau −1). Comportarea tipurilor de simetrie degenerate este mai complicată. Mai jos sînt date explicaţii la tabele pentru un cititor care se interesează de caracterizarea detaliată a tipurilor de simetrie.

În tabele sînt trecute ansamblurile caracterelor pentru toate tipurile de simetrie posibile pentru un grup dat, aşa cum s-a procedat în paragraful precedent pentru tipul de simetrie dublu degenerat al grupului $D_{\infty h}$ şi pentru tipul de simetrie triplu degenerat al grupului T_d (vezi (22.27) şi (22.36)).

Datele pentru grupurile C_{3v}, D_{3h} şi D_{3d} cu o axă preferenţială de ordinul trei sînt trecute în tabelele 22.3−22.5. Caracterele sînt date pentru fiecare clasă de operaţii de simetrie, iar numărul operaţiilor din clasă este arătat alături de simbolul operaţiei (vezi (18.26)).

Grupurile D_{3h} şi $D_{3d} = S_{6v}$, avînd acelaşi ordin ($h = 12$) şi acelaşi număr de tipuri de simetrie, cu aceleaşi ansambluri de caractere, diferă prin comportarea componentelor P_λ, μ_λ şi $\alpha_{\lambda\mu}$. Numărul tipurilor de simetrie pentru grupurile D_{3h} şi D_{3d} se dublează pur şi simplu în comparaţie cu grupul C_{3v}; aceasta este legat de faptul că grupurile D_{3h} şi D_{3d} pot fi obţinute din grupul C_{3v} prin adăugarea operaţiilor de simetrie σ_h şi, respectiv i, care comută cu toate operaţiile grupului iniţial. De aceea s-ar putea să nu dăm o tabelă separată pentru grupul C_{3v}, ci să utilizăm tabelele 22.4 sau 22.5, omiţînd din acestea ultimele trei coloane şi lăsînd rîndurile prim, al treilea şi al cincilea. Pe viitor vom da tabele numai pentru grupuri de simetrie maximă pentru un ordin n dat al axei preferenţiale. În tabelele 22.6−22.8 sînt trecute datele pentru grupurile D_{nh}, $n = 4$, 5, 6. Ele sînt întocmite la fel ca tabelele anterioare.

Menţionăm că pentru grupurile D_{5h} şi D_{6h}, cu axe de ordin $n = 5$ şi $n = 6$, se obţin două tipuri de simetrie dublu degenerate, E_1 şi E_2, care diferă prin caracterele lor în raport cu C_n. Pe măsură ce creşte n, creşte şi numărul tipurilor de simetrie dublu degenerate. Pentru grupurile $C_{\infty v}$ şi $D_{\infty h}$, cu o axă de simetrie de ordin infinit, se obţine şi un număr infinit de asemenea tipuri de simetrie (tabela 22.9); pentru grupul $C_{\infty v}$, trebuie luate numai coloanele C_1, $2C_\varphi$ şi σ_v).

Pentru vibraţiile normale ale moleculelor liniare se pot realiza numai tipurile de simetrie A_1 şi E_1 *. Celelalte tipuri de simetrie sînt posibile pentru armonicele vibraţiilor de deformaţie. În tabelă sînt date notaţii analoge notaţiilor pentru grupuri finite, cum şi notaţiile (în paranteze) utilizate pentru stările electronice ale moleculelor liniare, care vor fi analizate mai jos (vezi § 24.2).

Pentru grupurile cu axa de simetrie $C_{\infty v}$, de ordin infinit, tipurile de simetrie dublu degenerate se obţin dacă se analizează legea de transformare a perechilor de mărimi de tipul $(x + iy)^l$ şi $(x - iy)$ **. În cazul rotaţiei cu un unghi φ, $(x + iy)^l$ se înmulţeşte cu $e^{-il\varphi}$, iar $(x - iy)^l$ se înmulţeşte cu $e^{il\varphi}$ (vezi p. 784) şi caracterul devine

$$\chi(C_\varphi) = e^{-il\varphi} + e^{il\varphi} = 2\cos l\varphi \qquad (l = 1, 2, 3, \ldots). \tag{22.42}$$

Pentru un φ arbitrar, diverselor valori l le corespund în general, şi diverse valori $2\cos l\varphi$, adică caractere diferite. Cu ocazia trecerii la grupe cu o axă de simetrie C_n, de ordin finit n, trebuie considerate rotaţiile numai cu un unghi de $\frac{2\pi}{n}$ sau multipli ai acestuia; diversele valori $2\cos l\varphi$ se obţin numai pentru $l < \frac{n}{2}$, adică $l = 1$ pentru $n = 3$ şi $n = 4$, $l = 1, 2$ pentru $n = 5$ şi $n = 6$ ş. a. m. d. În cazul valorii $l = \frac{n}{2}$, posibilă în cazul existenţei unei axe de ordin n par, $2\cos l\frac{2\pi}{n} = 2\cos\pi = -2$, şi în locul unui tip de simetrie dublu degenerat se obţine un tip de simetrie nedegenerat (notat cu B).

Am analizat grupurile cele mai importante de simetrie medie. În tabelele 22.10 şi 22.11 sînt trecute datele pentru cele mai importante grupuri de simetrie înaltă, şi anume pentru

---

* Vibraţiile dublu degenerate ale moleculei CO_2, tratate în paragraful precedent, se referă la tipul de simetrie E_{1u} (Л$_u$) (vezi (22.26)).

** Aşa se transformă funcţiile de undă de vibraţie pentru armonicele vibraţiilor degenerate ale moleculelor liniare; vezi § 22.6, formula (22.72).

grupurile T_d şi O_h. Pentru acestea este caracteristică apariţia tipurilor de simetrie triplu degenerate F. Menţionăm că coordonatele triplu degenerate q_{I}, q_{II}, q_{III}, pentru molecula de metan (vezi (22.31)) au, în conformitate cu (22.36), caracterul $\chi(\sigma_d) = 1$ şi, prin urmare, aparţin tipului de simetrie F_2, aşa cum s-a menţionat mai înainte fără demonstraţie (vezi p. 791).

Cunoaşterea caracterelor trecute în tabelele 22.1–22.11 pentru cele mai importante grupuri punctuale permite să se rezolve o serie de probleme legate de simetria stărilor de vibraţie şi electronice ale moleculelor. Cu ajutorul acestor caractere se pot găsi regulile de selecţie atît pentru tranziţiile de vibraţie, cît şi pentru cele electronice. Pentru tranziţiile de vibraţie atît în absorbţie, cît şi în emisie, trebuie ţinut seama de proprietăţile de simetrie ale componentelor P_λ ale momentului de dipol, iar în cazul efectului Raman de componentele $\alpha_{\lambda\mu}$ ale tensorului de polarizabilitate. Pentru tranziţiile electronice (în absorbţie şi în emisie) trebuie ţinut seama de proprietăţile componentelor momentului de dipol, cum şi de proprietăţile componetelor μ_λ şi $Q_{\lambda\mu}$ ale momentelor magnetic şi de cvadripol, fapt important la tratarea tranziţiilor interzise în cazul radiaţiei de dipol.

§ 22.5. CALCULUL NUMĂRULUI VIBRAŢIILOR DE DIVERSE TIPURI DE SIMETRIE ŞI GĂSIREA COEFICIENŢILOR DE SIMETRIE

Cu ocazia considerării vibraţiilor normale ale unei molecule cu un număr dat de grade de libertate de vibraţie şi o simetrie dată, se pune întrebarea la care tipuri de simetrie aparţin vibraţiile ei şi cu cît este egal numărul vibraţiilor din fiecare tip de simetrie.

În cazul moleculelor care aparţin grupurilor de simetrie joasă, un asemenea calcul nu prezintă dificultăţi, aşa cum s-a arătat utilizînd exemplul moleculei de etilenă (vezi § 22.2, p. 780). Astfel trebuie pornit de la analiza coordonatelor de vibraţie naturale de diverse tipuri. În afară de coordonate care nu se schimbă ca urmare a aplicării oricăror operaţii de simetrie din grup (de exemplu Q pentru molecula C_2H_4), pot exista grupuri de două, patru şi opt coordonate echivalente. Ansamblul coordonatelor echivalente (de exemplu două coordonate α_{12}, α_{34} şi patru coordonate q_1, q_2, q_3, q_3 pentru C_2H_4) dă k vibraţii aparţinînd la k tipuri de simetrie diferite. Parcurgînd toate tipurile de coordonate echivalente, determinăm numărul total al vibraţiilor de fiecare tip de simetrie şi în acelaşi timp găsim coordonatele de simetrie în care trebuie rezolvată problema mecanică a micilor vibraţii.

În cazul moleculelor aparţinînd grupurilor de simetrie medie şi înaltă, calculul numărului vibraţiilor de fiecare tip de simetrie poate fi de asemenea efectuat pe baza analizei coordonatelor de vibraţie naturale de diverse tipuri. De observat că, în general, pentru un ansamblu dat de coordonate echivalente se obţin tipuri de simetrie atît nedegenerate, cît şi degenerate.

Drept cel mai simplu exemplu poate servi calculul vibraţiilor de diverse tipuri de simetrie pentru molecula de amoniac NH_3, cu simetria C_{3v} (vezi § 18.2, p. 607). Drept coordonate de vibraţie independente vom introduce coordonatele de valenţă-forţă: trei variaţii, q_1, q_2, q_3 ale lungimilor legăturilor N—H şi trei variaţii α_{12}, α_{23}, α_{31} ale unghiurilor H—N—H (fig. 22.13*a*). Pentru cele trei coordonate echivalente q_1, q_2, q_3 putem introduce, în conformitate cu (22.30), coordonatele de simetrie q_A, q_I, q_{II}, ceea ce dă o vibraţie nedegenerată de tip A_1 şi o vibraţie dublu degenerată de tip E (vezi p. 791).

Coordonatele echivalente α_{23}, α_{31}, α_{12}, după proprietăţile de transformare, sînt perfect analoge coordonatelor q_1, q_2 şi q_3 şi dau, de asemenea, o vibraţie nedegenerată de tip A_1 (coordonata de simetrie $\alpha_A = \alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{12}$) şi o vibraţie dublu degenerată de tip E (coordonatele de simetrie $\alpha_I = \alpha_{31} = \alpha_{12}$ pentru $\alpha_{23} = 0$ şi $\alpha_{II} = = \frac{\alpha_{23}}{2} = -\alpha_{31} = -\alpha_{12}$). În felul acesta se obţin două vibraţii nedegenerate de tip A_1 (total simetrice) şi două vibraţii degenerate de tip E, cărora le corespund coordonatele q_A, α_A şi q_I, α_I; q_{II}, α_{II}.

Ceva mai dificil este calculul vibraţiilor de diverse tipuri pentru molecula de metan CH_4, care are simetria T_d. Drept coordonate de vibraţie vom introduce de asemenea coordonatele de valenţă-forţă: patru variaţii q_1, q_2, q_3, q_4 ale lungimilor legăturilor C—H şi şase variaţii α_{12}, α_{13}, α_{14}, α_{23}, α_{24}, α_{34} ale unghiurilor H—C—H (fig. 22.13 *b*). De observat că cele şase coordonate α_{ik} nu sînt independente; ele satisfac condiţia suplimentară *

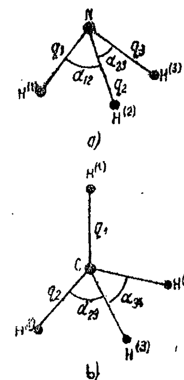


Fig. 22.13. — Coordonate de vibraţie: *a* — pentru molecula NH_3; *b* — pentru molecula CH_4.

$$\sum \alpha_{ik} = \alpha_{12}+\alpha_{13}+\alpha_{14}+\alpha_{23}+\alpha_{24}+\alpha_{34} = 0. \quad (22.43)$$

Eliminarea uneia dintre coordonatele α_{ik} ar fi perturbat simetria şi aceasta nu ar fi fost raţional, iar luarea în considerare a condiţiei (22.43) la rezolvarea problemei privind vibraţiile poate fi făcută după anumite reguli şi, în cazurile cele mai simple, nu prezintă dificultăţi. În conformitate cu (22.32), pentru patru coordonate echivalente q_i obţinem o vibraţie nedegenerată de tip A_1 (coordonata de simetrie q_A) şi o vibraţie triplu degenerată de tip F_2 (coordonatele de simetrie $q_{F_2 I} = q_I$, $q_{F_2 II} = q_{II}$, $q_{F_2 III} = q_{III}$, vezi p. 787). Aşa cum se poate arăta, pentru şase coordonate echivalente α_{ik} se obţine o coordonată de simetrie de tip A_1, o pereche de coordonate de simetrie de tip E şi un grup de trei coordonate de simetrie de tip F_2. Cu acest prilej trebuie ţinut însă seama de condiţia (22.43); pentru coordonata de simetrie α_{A_1} avem

$$\left.\begin{aligned} \alpha_{12} &= \alpha_{13} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = \alpha_{34} = \alpha_{A_1}; \\ \alpha_{A_1} &= \frac{1}{6}(\alpha_{12}+\alpha_{13}+\alpha_{14}+\alpha_{23}+\alpha_{24}+\alpha_{34}), \end{aligned}\right\} \quad (22.44)$$

şi, în conformitate cu (22.43), ea se anulează. De aceea pentru coordonatele α_{ik} se obţine o vibraţie de tip E şi o vibraţie de tip F_2. În total avem o vibraţie total simetrică nedegenerată de tip A_1 (coordonata de simetrie q_A), o vibraţie dublu degenerată de tip E (coordonatele de simetrie α_{EI}, α_{EII}) şi

* Valabilitatea acestei condiţii se poate uşor verifica, dacă se utilizează formula (21.105) (vezi [55], vol. I, p. 101).

două vibrații triplu degenerate de tip F_2 (coordonatele de simetrie $q_{F_2\mathrm{I}}$, $q_{F_2\mathrm{II}}$, $q_{F_2\mathrm{III}}$, $\alpha_{F_2\mathrm{I}}$, $\alpha_{F_2\mathrm{II}}$, $\alpha_{F_2\mathrm{III}}$).

În mod analog se poate face calculul numărului vibrațiilor de diverse tipuri posibile și pentru alte molecule, aparținînd grupurilor de simetrie medie și înaltă. Se poate calcula dinainte numărul coordonatelor de simetrie de diverse tipuri pentru ansamblurile de coordonate echivalente posibile pentru un grup dat, întocmai cum am făcut-o în cazul moleculei CH_4 pentru cele patru coordonate echivalente q_1, q_2, q_3, q_4 pentru grupul T_d.

În afară de determinarea numărului vibrațiilor normale de fiecare tip de simetrie, o importanță deosebită are și găsirea coeficienților care leagă deplasările de coordonatele de simetrie, *coeficienții de simetrie*. Cunoașterea acestor coeficienți este necesară la rezolvarea problemei mecanice privind vibrațiile normale cu luarea în considerare a proprietăților de simetrie, rezolvare care va fi tratată în paragraful următor.

Pentru cazurile particulare tratate în capitolul de față, acești coeficienți se obțin din formule care leagă deplasările de coordonatele de simetrie corespunzătoare. De exemplu, pentru variațiile celor patru lungimi echivalente ale legăturilor C—H din molecula de metan avem formulele (22.31). Din aceste formule rezultă că *

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= q_A + q_{\mathrm{I}} + q_{\mathrm{II}} + q_{\mathrm{III}},\\ q_2 &= q_A + q_{\mathrm{I}} - q_{\mathrm{II}} - q_{\mathrm{III}},\\ q_3 &= q_A - q_{\mathrm{I}} + q_{\mathrm{II}} - q_{\mathrm{III}},\\ q_4 &= q_A - q_{\mathrm{I}} - q_{\mathrm{II}} + q_{\mathrm{III}} \end{aligned}\right\} \qquad (22.45)$$

și invers

$$\left.\begin{aligned} q_A &= \frac{1}{4}(q_1 + q_2 + q_3 + q_4),\\ q_{\mathrm{I}} &= \frac{1}{4}(q_1 + q_2 - q_3 - q_4),\\ q_{\mathrm{II}} &= \frac{1}{4}(q_1 - q_2 + q_3 - q_4),\\ q_{\mathrm{III}} &= \frac{1}{4}(q_1 - q_2 - q_3 + q_4). \end{aligned}\right\} \qquad (22.46)$$

Coeficienții acestor transformări reprezintă tocmai coeficienții de simetrie. Sub formă generală putem scrie

$$x_i = \sum_{i=1}^{k} c_{ij} z_i, \qquad (22.47)$$

* Formulele (22.31) se pot obține din (22.45) presupunînd că una dintre coordonatele q_A, q_{I}, q_{II}, q_{III} este diferită de zero, iar celelalte nule.

unde x_i sînt coordonate naturale echivalente, iar z_j coordonate de simetrie. Pentru cazul particular dat avem ansamblul de coeficienți

$$\left.\begin{aligned} &c_{1A} = 1, \quad c_{1\mathrm{I}} = 1, \quad c_{1\mathrm{II}} = 1, \quad c_{1\mathrm{III}} = 1,\\ &c_{2A} = 1, \quad c_{2\mathrm{I}} = 1, \quad c_{2\mathrm{II}} = -1, \quad c_{2\mathrm{III}} = -1,\\ &c_{3A} = 1, \quad c_{3\mathrm{I}} = -1, \quad c_{3\mathrm{II}} = 1, \quad c_{3\mathrm{III}} = -1,\\ &c_{4A} = 1, \quad c_{4\mathrm{I}} = -1, \quad c_{4\mathrm{II}} = -1, \quad c_{4\mathrm{III}} = 1, \end{aligned}\right\} \qquad (22.48)$$

care poate fi scris dintr-o dată pornindu-se de la formulele (22.31). Coeficienții scriși într-o singură coloană determină deplasările relative q_i cu prilejul variației coordonatei de simetrie date.

Pentru variațiile lungimilor echivalente ale legăturilor N—H (sau pentru variațiile unghiurilor echivalente H—N—H) din molecula NH_3, obținem, în conformitate cu (22.30), coeficienții de simetrie

$$\left.\begin{aligned} &c_{1A} = 1, \quad c_{1\mathrm{I}} = 0, \quad c_{1\mathrm{II}} = 2,\\ &c_{2A} = 1, \quad c_{2\mathrm{I}} = 1, \quad c_{2\mathrm{II}} = -1,\\ &c_{3A} = 1, \quad c_{3\mathrm{I}} = -1, \quad c_{3\mathrm{II}} = -1. \end{aligned}\right\} \qquad (22.49)$$

Se pot determina de asemenea coeficienții de simetrie pentru alte diverse cazuri, prezentîndu-i sub formă de tabelă.

Asemenea tabele de coeficienți de simetrie au fost întocmite pentru cele mai importante grupuri de simetrie (vezi [55], vol. I, cap. 4) și se utilizează pentru obținerea ecuațiilor seculare cu luarea în considerare a simetriei după metoda descrisă pe scurt în paragraful următor.

Aceasta din urmă și tabelele pot fi utilizate de asemenea și pentru determinarea numărului de vibrații de diverse tipuri de simetrie.

Trebuie menționat că coeficienții de simetrie satisfac condițiile de ortogonalitate

$$\sum_i c_{ij} c_{il} = 0 \qquad (j \neq l) \qquad (22.50)$$

și pot fi normați astfel încît

$$\sum_i c_{ij}^2 = 1. \qquad (22.51)$$

Atunci transformarea inversă transformării (22.47) este de forma

$$z_j = \sum_{i=1}^{k} c_{ij} x_i, \qquad (22.52)$$

fiind satisfăcută relația

$$\sum_j z_j^2 = \sum_i x_i^2 \qquad (22.53)$$

(al cărei caz particular l-am întîlnit în § 22.1, vezi p. 774), cum și relația

$$\sum_l c_{il} c_{jl} = 0 \qquad (j \neq i). \qquad (22.54)$$

Pentru scrierea ecuațiilor seculare sînt însă importante numai valorile relative ale coeficienților de simetrie pentru coordonata de simetrie dată (adică coeficienții trecuți într-o singură coloană din (22.48) și (22.49)) și normarea nu este obligatorie.

§ 22.6. REZOLVAREA PROBLEMEI PRIVIND VIBRAȚIILE MOLECULEI CU LUAREA ÎN CONSIDERARE A PROPRIETĂȚILOR DE SIMETRIE

Introducîndu-se coordonatele de simetrie, problema privind vibrațiile normale se rezolvă separat pentru vibrațiile de fiecare tip de simetrie, așa cum s-a menționat mai înainte (vezi p. 761 și 774). Prin aceasta este determinată necesitatea introducerii coordonatelor de simetrie în calitate de coordonate intermediare între coordonatele de vibrație naturale inițiale și coordonatele normale definitive.

Separarea problemei generale privind toate vibrațiile normale ale moleculei într-o serie de probleme privind vibrațiile unor tipuri izolate de simetrie este determinată de faptul că energia cinetică și cea potențială, exprimate în coordonate de simetrie, se separă în părți, dintre care fiecare depinde numai de coordonate de simetrie de un anumit tip. Cu alte cuvinte, energia cinetică și cea potențială nu conțin termeni cu produse de coordonate de simetrie de diverse tipuri, adică termeni de forma $k'_{\alpha\beta} z_\alpha z_\beta$, $M'_{\alpha\beta} \dot{z}_\alpha \dot{z}_\beta$, unde z_α și z_β sînt coordonate de simetrie de tipuri diferite.

Pentru coordonatele de simetrie nedegenerate, aceasta se demonstrează foarte simplu. Într-adevăr, energia cinetică și cea potențială, privite ca niște funcții ce caracterizează starea fizică, sînt invariante față de operațiile de simetrie, adică nu trebuie să se modifice în urma aplicării operațiilor de simetrie. Însă pentru coordonatele de simetrie z_α și z_β, de tipuri diferite, se găsește obligatoriu o operație de simetrie care, aplicată, face ca una dintre coordonate să-și păstreze semnul, iar cealaltă să și-l schimbe; de exemplu, în cazul existenței centrului de simetrie, coordonata pară își păstrează semnul la inversiune, iar cea impară îl schimbă. De aceea produsele $z_\alpha z_\beta$ și $\dot{z}_\alpha \dot{z}_\beta$ trebuie săși schimbe semnul și, cum energia potențială și cea cinetică sînt invariante, trebuie ca $k'_{\alpha\beta} = 0$ și $M'_{\alpha\beta} = 0$, ceea ce trebuia demonstrat. Demonstrația pentru coordonatele degenerate este ceva mai complicată (vezi, de exemplu, [59] sau [55], vol. I, p. 201). Cu acest prilej se constată că pentru vibrațiile degenerate de fiecare tip se anulează și termenii cu produse de coordonate de simetrie degenerate între ele, iar coeficienții termenilor care conțin pătratele acestor coordonate sînt aceiași.

Pentru a ilustra separarea problemei privind vibrațiile cu luarea în considerare a proprietăților de simetrie, să tratăm exemplul concret al moleculei triatomice simetrice neliniare (de tipul moleculei H_2O) și să exprimăm dintr-o dată energia cinetică și cea potențială în coordonate de simetrie. Vom porni de la formula generală (21.36) a energiei potențiale pentru molecula triatomică neliniară; ca urmare a echivalenței legăturilor O—H, coeficienții lui q_1^2 și q_2^2 sînt egali ($k_{q_1} = k_{q_2} = k_q$), de asemenea și coeficienții termenilor $q_1\alpha$ și $q_2\alpha$ ($A_1 = A_2$):

$$U = \frac{1}{2} k_q (q_1^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} k_\alpha \alpha^2 + h q_1 q_2 + A (q_1 + q_2) \alpha. \tag{22.55}$$

Introducem acum, în conformitate cu (22.4) și (22.2), coordonatele de simetrie q_s, q_a și α_s. Obținem

$$U = k_q q_s^2 + k_q q_a^2 + \frac{1}{2} k_\alpha \alpha_s^2 + h (q_s^2 - q_a^2) + 2A q_s \alpha_s, \tag{22.56}$$

de unde

$$U = \left\{ (k_q + h) q_s^2 + 2A q_s \alpha_s + \frac{1}{2} k_\alpha \alpha_s^2 \right\} + (k_q - h) q_a^2, \tag{22.57}$$

adică energia potențială se separă în două părți: o parte care depinde numai de coodonatele simetrice q_s și α_s și alta care depinde numai de coordonata antisimetrică q_a.

Energia cinetică se transformă în mod cu totul analog. Dacă o scriem sub forma

$$T = \frac{1}{2} M_q (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + \frac{1}{2} M_\alpha \dot{\alpha}^2 + M_{qq} \dot{q}_1 \dot{q}_2 + M_{q\alpha} (\dot{q}_1 + \dot{q}_2) \dot{\alpha}, \tag{22.58}$$

atunci în coordonate de simetrie

$$T = \left\{ (M_q + M_{qq}) \dot{q}_s^2 + 2M_{q\alpha} \dot{q}_s \dot{\alpha}_s + \frac{1}{2} M_\alpha \dot{\alpha}_s^2 \right\} + (M_q - M_{qq}) \dot{q}_a^2. \tag{22.59}$$

În cele din urmă, energia totală s-a separat în două părți și problema pentru trei grade de libertate se reduce la rezolvarea a două probleme: problema pentru două grade de libertate (coordonatele q_s și α_s) și problema corespunzătoare unui singur grad de libertate (coordonate q_a). Ultima problemă se rezolvă dintr-o dată și dă frecvența vibrației antisimetrice

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_q - h}{M_q - M_{qq}}}. \tag{22.60}$$

Simplificări și mai mari se obțin în cazul moleculei CH_4, care se bucură de o simetrie tetraedrică. Pentru simplitate ne vom limita numai la vibrațiile de valență și, ținînd seama de caracterul identic al legăturilor C—H, vom scrie energia potențială sub forma *

$$U = \frac{1}{2} k_q (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_4^2) + h (q_1 q_2 + q_1 q_3 + q_1 q_4 + q_2 q_3 + q_2 q_4 + q_3 q_4). \tag{22.61}$$

Introducînd coordonatele de simetrie în conformitate cu (22.45), obținem

$$U = \frac{1}{2} k_q (4q_A^2 + 4q_{\mathrm{I}}^2 + 4q_{\mathrm{II}}^2 + 4q_{\mathrm{III}}^2) + h (6q_A^2 - 2q_{\mathrm{I}}^2 - 2q_{\mathrm{II}}^2 - 2q_{\mathrm{III}}^2), \tag{22.62}$$

de unde

$$U = \frac{1}{2} (4k_q + 6h) q_A^2 + \frac{1}{2} (4k_q - 2h) q_{\mathrm{I}}^2 + \frac{1}{2} (4k_q - 2h) q_{\mathrm{II}}^2 + \frac{1}{2} (4k_q - 2h) q_{\mathrm{III}}^2. \tag{22.63}$$

În mod analog se transformă și energia cinetică. În felul acesta problema pentru patru grade de libertate se reduce la patru probleme, fiecare pentru un grad de libertate (pentru coordonatele q_A și $q_{\mathrm{I}} = q_{F_2 \mathrm{I}}$, $q_{\mathrm{II}} = q_{F_2 \mathrm{II}}$, $q_{\mathrm{III}} = q_{F_2 \mathrm{III}}$); de observat că, pentru coordonatele degenerate între ele $q_{F_2 \mathrm{I}}$, $q_{F_2 \mathrm{II}}$, $q_{F_2 \mathrm{III}}$, coeficienții din (22.63) sînt aceiași, fapt care conduce la frecvențe egale ale vibrațiilor.

* Păstrarea coeficientului h în cazul neglijării termenilor care depind de coordonate unghiulare se înțelege că nu are un sens fizic, însă pentru noi, momentan, acest lucru nu este esențial.

Dacă se ține seama de dependența energiei de coordonatele unghiulare α_{ik} și se introduc coordonatele de simetrie α_{EI}, α_{EII} de tipul E și coordonatele de simetrie $\alpha_{F_2 I}$, $\alpha_{F_2 II}$, $\alpha_{F_2 III}$, de tipul F_2 (vezi mai sus, p. 797), energia potențială, scrisă în coordonate de simetrie, capătă forma

$$U = \frac{1}{2} k_A q_A^2 + \frac{1}{2} k_E \alpha_{EI}^2 + \frac{1}{2} k_E \alpha_{EII}^2 + \left\{ \frac{1}{2} k_{qF} q_{F_2 I}^2 + \frac{1}{2} k_{\alpha F} \alpha_{F_2 I}^2 + a_F q_{F_2 I} \alpha_{F_2 I} \right\} + \left\{ \frac{1}{2} k_{qF} q_{F_2 II}^2 + \frac{1}{2} k_{\alpha F} \alpha_{F_2 II}^2 + a_F q_{F_2 II} \alpha_{F_2 II} \right\} + \left\{ \frac{1}{2} k_{qF} q_{F_2 III}^2 + \frac{1}{2} k_{\alpha F} \alpha_{F_2 III}^2 + a_F q_{F_2 III} \alpha_{F_2 III} \right\}, \tag{22.64}$$

unde pentru două coordonate degenerate între ele α_{EI} și α_{EII} și pentru trei perechi de coordonate degenerate $(q_{F_2 I}, \alpha_{F_2 I})$, $(q_{F_2 II}, \alpha_{F_2 II})$ și $(q_{F_2 III}, \alpha_{F_2 III})$ se obțin coeficienți egali. O formă analogă capătă și energia cinetică. Se obține o problemă pentru un singur grad de libertate pentru tipul de simetrie nedegenerat A, două probleme identice fiecare pentru un grad de libertate pentru tipul de simetrie dublu degenerat E și trei probleme identice fiecare pentru două grade de libertate pentru tipul de simetrie triplu degenerat F_2. Rezolvarea acestor probleme dă o frecvență a vibrațiilor total simetrice de tipul A_1, o frecvență a vibrațiilor dublu degenerate de tipul E și două frecvențe a vibrațiilor triplu degenerate de tipul F_2. În general, pentru *vibrațiile degenerate de un anumit tip, trebuie rezolvată problema pentru un număr de grade de libertate egal cu numărul diverselor tipuri de coordonate degenerate de acest tip*. În cazul de față avem două tipuri (q_{F_2} și α_{F_2}) de coordonate triplu degenerate de tip F_2 și, deși acestora le corespund șase grade de libertate [(șase coordonate $q_{F_2 I}$, $q_{F_2 II}$, $q_{F_2 III}$ și $\alpha_{F_2 I}$, $\alpha_{F_2 II}$, $\alpha_{F_2 III}$) se obține o problemă pentru două grade de libertate.

Pentru rezolvarea concretă a problemei privind vibrațiile este necesar să se construiască ecuațiile seculare. Cel mai simplu aceasta se poate face, așa cum am văzut în § 21.4 și § 21.5, dacă se pornește de la coeficienții de interacțiune cinematică și nu de la expresia energiei cinetice, în care determinarea coeficienților este, practic, foarte dificilă. Legat de separarea energiei vibrațiilor în părți independente, în cazul luării în considerare a simetriei moleculei, ecuația seculară de gradul r (r — numărul gradelor de libertate de vibrație) se descompune de asemenea în ecuații seculare de grade mai mici. Tocmai acestea sînt ecuațiile care trebuie construite. Se poate arăta* că în ecuațiile seculare definitive pentru vibrațiile de un anumit tip de simetrie intervin coeficienții „reduși" de interacțiune $D_{\alpha\beta}$ pentru coordonatele de simetrie z_α și z_β de tipul dat. De exemplu, pentru o moleculă simetrică neliniară de tipul H_2O se obțin ecuațiile seculare

$$\begin{vmatrix} D_{q_s, q_s} - \omega^2 & D_{q_s, \alpha_s} \\ D_{\alpha_s, q_s} & D_{\alpha_s, \alpha_s} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad D_{q_a q_a} - \omega^2 = 0, \tag{22.65}$$

în acord cu expresiile (22.57) și (22.59) pentru energia potențială și cea cinetică.

Pentru molecula tetraedrică de tip CH_4 se obțin ecuațiile seculare

$$D_{q_A, q_A} - \omega^2 = 0; \quad D_{\alpha_E \alpha_E} - \omega^2 = 0; \quad \begin{vmatrix} D_{q_{F_2}, q_{F_2}} - \omega_2 & D_{q_{F_2}, \alpha_{F_2}} \\ D_{\alpha_{F_2}, q_{F_2}} & D_{\alpha_{F_2}, \alpha_{F_2}} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{22.66}$$

* Vezi [55], vol. I, cap. 7.

corespunzătoare expresiei (22.64) a energiei potențiale și expresiei analoge pentru energia cinetică. Cea de-a doua ecuație determină frecvența ν_E a vibrației dublu degenerate, pentru care se modifică coordonatele α_{EI} și α_{EII}, iar cea de-a treia ecuație două frecvențe, ν'_{F_2} și ν''_{F_2}, ale vibrațiilor triplu degenerate, pentru care se modifică grupurile de trei coordonate normale:

$$\left.\begin{aligned} (\nu'_{F_2})\ \zeta_1^{(I)} &= a_1 q_{F_2 I} + b_1 \alpha_{F_2 I}, \quad \zeta_1^{(II)} = a_1 q_{F_2 II} + b_1 \alpha_{F_2 II}, \quad \zeta_1^{(III)} = a_1 q_{F_2 III} + b_1 \alpha_{F_2 III}, \\ (\nu''_{F_2})\ \zeta_2^{(I)} &= a_2 q_{F_2 I} + b_2 \alpha_{F_2 I}, \quad \zeta_2^{(II)} = a_2 q_{F_2 II} + b_2 \alpha_{F_2 II}, \quad \zeta_2^{(III)} = a_2 q_{F_2 III} + b_2 \alpha_{F_2 III}. \end{aligned}\right\} \tag{22.67}$$

Coordonatele normale $\zeta_1^{(I)}, \zeta_1^{(II)}, \zeta_1^{(III)}$, degenerate între ele, se exprimă în același mod prin perechile de coordonate de simetrie $(q_{F_2 I}, \alpha_{F_2 I})$, $(q_{F_2 II}, \alpha_{F_2 II})$, și respectiv $(q_{F_2 III}, \alpha_{F_2 III})$. În mod analog se exprimă și coordonatele $\zeta_2^{(I)}, \zeta_2^{(II)}\ \zeta_2^{(III)}$. Fiecare pereche de formule (22.67), care stau una sub alta, este analogă formulelor (22.9). În lipsa interacțiunii dintre vibrațiile de valență și cele de deformație $b_1 = a_2 = 0$, vibrațiile $\zeta_1^{(I)}, \zeta_1^{(II)}, \zeta_1^{(III)}$ sînt de valență pură, iar vibrațiile $\zeta_2^{(I)}, \zeta_2^{(II)}, \zeta_2^{(III)}$ de deformație pură.

Coeficienții reduși de interacțiune totală pot fi găsiți cu ușurință dacă se pornește de la coeficienții de interacțiune cinematică și dinamică, cum și de la cei de simetrie. Se constată că este suficient să se cunoască coeficienții de interacțiune cinematică și dinamică pentru o *singură* coordonată echivalentă naturală de fiecare tip cu toate coordonatele naturale. Acești coeficienți se înmulțesc cu coeficienții de simetrie și se adună, dînd coeficienții reduși de interacțiune cinematică și dinamică $A_{\alpha\beta}$ și $k_{\beta\gamma}$, prin care coeficienții reduși de interacțiune normală $D_{\alpha\gamma}$ se determină cu ajutorul formulei

$$D_{\alpha\gamma} = \sum_\beta A_{\alpha\beta} k_{\beta\gamma}, \tag{22.68}$$

analogă cu formula (21.95).

Nu vom prezenta aici exemple concrete de construire a ecuațiilor seculare cu luarea în considerare a proprietăților de simetrie*.

Pînă în prezent, la rezolvarea problemei micilor vibrații am ținut seama de simetrie, însă n-am luat în considerare anarmonicitatea vibrațiilor. Așa cum s-a arătat în § 21.7 (p. 761), la luarea în considerare a anarmonicității vibrațiile normale încetează a mai fi independente. Interacțiunea dintre diversele vibrații normale, condiționată de anarmonicitate, depinde de simetria lor. Pentru vibrațiile degenerate, existența anarmonicității conduce la despicarea nivelelor de energie care, în cazul vibrațiilor armonice, coincid.

Energia potențială și cea cinetică trebuie să fie invariante la aplicarea operațiilor de simetrie. U și T, exprimați prin coordonate de simetrie sau coordonate normale, nu trebuie să conțină termeni care să se modifice la aplicarea operațiilor de simetrie. În particular, în cazul vibrațiilor nedegenerate lipsesc termenii care conțin puteri impare de coordonate, care modifică semnul cu ocazia aplicării operațiilor de simetrie. Aceasta se poate vedea pe exemplul cel mai simplu al moleculei neliniare de tip H_2O, pentru care termenii pătratici din U și T sînt de forma (22.57) și (22.59), în care lipsesc termenii în $q_s q_a$, $\alpha_s q_a$ și $\dot q_s \dot q_a$, $\dot \alpha_s \dot q_a$, deoarece q_a și $\dot q_a$ își schimbă semnul cu ocazia operațiilor C_2 și $\sigma_v^{(2)}$. În mod corespunzător, termenii cubici din U trebuie să fie de forma

$$a_q q_s^3 + a_\alpha \alpha_s^3 + a_{q\alpha} q_s^2 \alpha_s + a_{\alpha q} q \alpha_s^2 + a_{qq} q_s q_a^2 + a_{q\alpha} \alpha q_a^2, \tag{22.69}$$

* Asemenea exemple se pot găsi în [55], vol. I, cap. 7, și în [56].

unde coordonata antisimetrică q_a intervine numai la pătrat, nu însă la puterea întîi sau a treia. În (22.69), în virtutea simetriei, lipsesc astfel termenii în q_a^3, $q_a q_s^2$, $q_a \alpha_s^2$ şi $q_a q_s \alpha_s$. Însă existenţa în U a termenilor $q_s q_a^2$ şi $\alpha_s q_a^2$ duce la interacţiunea vibraţiilor simetrice şi antisimetrice. Energia vibraţiilor, în cazul luării în considerare a anarmonicităţii pentru molecula H_2O şi în general pentru oricare molecule aparţinînd grupurilor de simetrie joasă, este de forma (21.124) şi conţine termeni pătratici, corespunzători interacţiunii oricăror perechi de vibraţii normale, atît cu aceeaşi simetrie, cît şi cu simetrii diferite. Simplificarea problemei constă numai în aceea că coeficienţii d_{ik} din formula (21.124) depind de un număr mai mic de constante care caracterizează anarmonicitatea.

În cazul existenţei vibraţiilor degenerate, adică în cazul moleculelor aparţinînd grupurilor de simetrie medie şi înaltă, din expresia energiei potenţiale lipsesc de asemenea o serie de termeni care conţin atît puteri impare ale coordonatelor degenerate, cît şi produse de coordonate degenerate între ele (vezi expresia (22.63), din care lipsesc termenii în $q_I q_{II}$, $q_I q_{III}$, $q_{II} q_{III}$). La luarea în considerare a anarmonicităţii, în expresia energiei potenţiale rămîn totuşi termeni care descriu interacţiunea vibraţiilor degenerate cu aceeaşi simetrie. Ca urmare a existenţei degenerării, energia vibraţiilor se obţine diferită de (21.124).

Pentru frecvenţele dublu şi triplu degenerate, în suma termenilor liniari din expresia (21.124) există cîte doi sau cîte trei termeni identici, ea putîndu-se scrie sub forma (vezi (21.14))

$$E^0_{v_1, v_2, v_3, \ldots} = \sum_i \nu_i \left(v_i + \frac{s_i}{2}\right), \tag{22.70}$$

unde $s_i = 1, 2, 3$ pentru vibraţiile dublu şi, respectiv, triplu degenerate, iar însumarea se face după diverse frecvenţe ale vibraţiilor normale. În particular, pentru molecula CH_4 obţinem

$$E_{v_A, v_E, v'_{F_2}, v''_{F_2}} = \nu_A \left(v_A + \frac{1}{2}\right) + \nu_E (v_E + 1) + \nu'_{F_2}\left(v'_{F_2} + \frac{3}{2}\right) + \nu''_{F_2}\left(v''_{F_2} + \frac{3}{2}\right). \tag{22.71}$$

În locul termenilor pătratici de tipul $\alpha_{ik}\left(v_i + \frac{1}{2}\right)\left(v_k + \frac{1}{2}\right)$, în (21.124) apar, aşa cum se poate arăta [318], două feluri de termeni condiţionaţi de anarmonicitate: termeni de tipul $d_{ik}\left(v_i + \frac{s_i}{2}\right)\left(v_k + \frac{s_k}{2}\right)$, care diferă numai prin înlocuirea lui $v_i + \frac{1}{2}$ şi $v_k + \frac{1}{2}$ prin $v_i + \frac{s_i}{2}$ şi $v_k + \frac{s_k}{2}$, şi termeni suplimentari de acelaşi ordin, care depind de numerele cuantice ale nivelelor de vibraţie degenerate în lipsa anarmonicităţii. Existenţa termenilor suplimentari conduce la despicarea acestor nivele.

Pentru cazul cel mai simplu al unei molecule liniare simetrice de tip CO_2, pentru vibraţia de deformaţie dublu degenerată (vezi § 22.3, p. 782), în afară de numărul cuantic v se introduce numărul cuantic l, care capătă valorile

$$\left.\begin{aligned} l &= v,\ v-2,\ \ldots,\ 0 \text{ pentru } v \text{ par,} \\ l &= v,\ v-2,\ \ldots,1 \text{ pentru } v \text{ impar} \end{aligned}\right\} \tag{22.72}$$

şi care are o semnificaţie fizică foarte simplă. El determină valoarea momentului cinetic $M_p^{(vibr)} = \hbar l$, legat de vibraţii şi orientat de-a lungul axei moleculei. Menţionăm că, pentru vibraţiile dublu degenerate, gradul de degenerescenţă al nivelului cu v dat este $v+1$*. Nivelele cu $l = 0$

---

* Analog cazului oscilatorului tridimensional (16.70), avem energia vibraţiilor de deformaţie după axele x şi y egală cu $\nu\left(v_x + \frac{1}{2}\right) + \nu\left(v_y + \frac{1}{2}\right) = \nu(v+1)$, unde $v = v_x + v_y$ şi $v_x = 0, 1, 2, \ldots$, $v_y = 0, 1, 2, \ldots$, adică pentru un v dat sînt posibile $v+1$ combinaţii între v_x şi v_y.

sînt nedegenerate, iar nivelele cu $l > 0$ sînt dublu degenerate; pentru $v = 1$ avem nivelul dublu degenerat cu $l = 1$, care nu se poate despica, iar pentru $v > 1$ nivele degenerate, care în cazul existenţei anarmonicităţii se pot despica în două (pentru $v = 2$ şi $v = 3$) sau mai multe componente. Expresia energiei vibraţiilor este de forma [318], [53]

$$E = \nu_1\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) + \nu_2(v_2+1) + \nu_3\left(v_3 + \frac{1}{2}\right) + d_{11}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^2 + d_{22}(v_2+1)^2 +$$
$$+ d_{33}\left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^2 + d_{12}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)(v_2+1) + d_{13}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)\left(v_3 + \frac{1}{2}\right) +$$
$$+ d_{23}(v_2+1)\left(v_3 + \frac{1}{2}\right) + g_{22} l^2, \tag{22.73}$$

unde prin ν_1, ν_2 şi ν_3 s-au notat frecvenţele vibraţiilor normale simetrică, de deformare şi antisimetrică*. Existenţa ultimului termen, în care constanta g_{22} depinde de anarmonicitate, provoacă despicarea tuturor nivelelor cu $v_2 > 1$ într-un număr de componente egal cu numărul valorilor l din (22.72), adică în $\frac{v_2}{2} + 1$ componente pentru un v_2 par şi în $\frac{v_2}{2} + \frac{1}{2}$ componente pentru un v_2 impar; prin urmare, prima armonică ($v_2 = 2$) şi a doua armonică ($v_2 = 3$) se despică în două componente, armonica a treia ($v_3 = 4$) şi a patra ($v_3 = 5$) în trei componente ş.a.m.d.**.

Tabela 22.12

Dublarea l pentru molecula HCN

Valorile lui J	Frecvenţele tranziţiilor în MHz	$q = \frac{\Delta E}{J(J+1)}$
6	9423,3	224,365
8	16147,8	224,274
9	20181,4	224,238
10	24660,4	224,185
11	29585,1	224,129
12	34953,5	224,061

Pentru componentele cu $l > 0$, dubla degenerare se ridică dacă ţinem seama de interacţiunea dintre vibraţii şi rotaţii, fapt care conduce la aşa-zisa dedublare l. O asemenea dedublare are loc în cazul moleculelor liniare atît de tipul CO_2, cît şi de tipul moleculei de acid cianhidric HCN; formula (22.73) este valabilă şi pentru moleculele liniare nesimetrice de tipul HNC, numai că în acest caz dispare împărţirea vibraţiilor nedegenerate în simetrice şi antisimetrice***. Pentru $l = 1$, mărimea dedublării l se exprimă cu ajutorul formulei aproximative [70], [71]

$$\Delta E = \frac{q}{2}(v_2 + 1)\, J(J+1), \tag{22.74}$$

---

* Aceste vibraţii normale corespund tipurilor de simetrie $A_{1g}(\Sigma_g^+)$, $E_{1u}(\Pi_u)$ şi respectiv, $A_{1u}(\Sigma_u^+)$; vezi tabela, 22.9, p. 794.

** Pentru $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$, simetria acestor componente este $A_{1g}(\Sigma_g^+)$, $E_{1u}(\Pi_u)$, $E_{2g}(\Delta_g)$, $E_{3u}(\Phi_u)$ ş.a.m.d.

*** Vibraţiile nedegenerate ν_1 şi ν_3 sînt de tipul A_1, iar vibraţia dublu degenerată ν_2 este de tipul E_1.

unde J este numărul cuantic de rotație. Tranzițiile dintre subnivelele care se obțin se pot observa pentru molecule de tip HCN în absorbția de microunde; în particular, pentru starea $v_2 = 1$ a moleculei HCN se observă tranzițiile pentru care datele sînt trecute în tabela 22.12.

Așa cum arată tabela, q este aproape constant și are valoarea de aproximativ 224 MHz = 0,075 cm^{-1}. Descreșterea neînsemnată a lui q o dată cu creșterea lui J se explică prin existența termenilor care conțin pe $[J(J+1)]^2$ și care sînt lăsați deoparte la deducerea formulei (22.74).

23

Spectrele de vibrație ale moleculelor poliatomice

§ 23.1. REGULILE DE SELECȚIE ÎN CAZUL SPECTRELOR DE VIBRAȚIE

Am subliniat în capitolul 17 (p. 558) că spectrele de vibrație se studiază destul de mult prin metodele spectroscopiei de infraroșu și ale spectrelor Raman. În domeniul infraroșu al spectrului se observă, de regulă, spectrele de absorbție, corespunzătoare tranzițiilor de pe nivelele de vibrație inferioare pe cele superioare. În efect Raman se observă liniile Stokes, care și ele corespund tranzițiilor de pe nivelele de vibrație inferioare pe cele superioare.

O importanță deosebită prezintă regulile de selecție. Analog cazului moleculelor biatomice există regula de selecție pentru vibrațiile armonice, regulă perturbată în cazul existenței anarmonicității. Afară de aceasta — și lucrul acesta este deosebit de important — există reguli de selecție legate de simetria vibrațiilor.

În cazul unor vibrații pur armonice, pentru fiecare vibrație normală este valabilă regula de selecție (22.32), $\Delta v = \pm 1$ și sînt posibile tranzițiile pentru care

$$\Delta v_i = v_i' - v_i'' = 1, \quad \Delta v_j = 0 \quad (j \neq i), \tag{23.1}$$

adică energia vibrației normale date (a i-a) variază cu mărimea unei cuante de vibrație, energia tuturor celorlalte vibrații normale rămînînd constantă. În absorbția în infraroșu și în spectrele Raman (linii Stokes) obținem tranzițiile

$$(v_1, v_2, \ldots, v_i, \ldots, v_k) \to (v_1, v_2, \ldots, v_i + 1, \ldots, v_k), \tag{23.2}$$

corespunzătoare frecvențelor ν_i ale vibrațiilor normale, frecvențe *fundamentale*.

În cazul existenței anarmonicității, regula de selecție (23.1) se perturbă și devin posibile tranzițiile pentru care fie un număr cuantic variază cu mai mult de unitate, fie are loc o variație concomitentă a cîtorva numere cuantice (cu 1 sau mai mult). Drept rezultat se obțin armonice ($\Delta v_i > 1$)

și frecvențe de intercombinație ($\Delta v_i \neq 0$, $\Delta v_j \neq 0$) (vezi § 21.7, p. 763); analog cu (23.2) avem tranzițiile

$$\left.\begin{aligned}
&(v_1, v_2, \ldots, v_i, \ldots, v_k) \to (v_1, v_2, \ldots, v_i + 2, \ldots, v_k) \qquad (\Delta v_i = 2),\\
&(v_1, v_2, \ldots, v_i, \ldots, v_j, \ldots, v_k) \to (v_1, v_2, \ldots, v_i + 1, \ldots, v_j \pm 1, \ldots, v_k)\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (|\Delta v_i| + |\Delta v_j| = 2),\\
&(v_1, v_2, \ldots, v_i, \ldots, v_k) \to (v_1, v_2, \ldots, v_i + 3, \ldots, v_k) \qquad (\Delta v_i = 3),\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right\} \tag{23.3}$$

pentru care suma variațiilor absolute ale numerelor cuantice de vibrație este 2, 3, 4, ... :

$$\delta = \sum_{i=1}^{k} |\Delta v_i| = 2, 3, 4, \ldots \tag{23.4}$$

Frecvențele tranzițiilor care se obțin sînt aproximativ egale cu $2\nu_i$, $\nu_i \pm \nu_j$, $3\nu_i$, $2\nu_i \pm \nu_j$, $\nu_i \pm \nu_j \pm \nu_l$ ș.a.m.d. În mod corespunzător, asemenea tranziții se notează de obicei cu $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_4 - \nu_5$, $3\nu_6$, $\nu_1 + \nu_4 - \nu_5$ ș.a.m.d. Probabilitățile tranzițiilor (23.3) descresc o dată cu creșterea lui δ și sînt cu atît mai mici față de probabilitățile tranzițiilor (23.2) pentru care $\delta = 1$, cu cît anarmonicitatea este mai puțin pronunțată.

Regula de selecție (23.1) este valabilă atunci cînd are loc concomitent armonicitatea mecanică, adică energia potențială este o funcție pătratică (21.28), și armonicitatea electrooptică, adică momentul de dipol și polarizabilitatea sînt funcții liniare de coordonate de vibrație (vezi § 20.2, p. 691 și p. 693). Nerespectarea regulii de selecție (23.1) și apariția tranzițiilor (23.3) pot avea loc atît ca urmare a anarmonicității mecanice, cît și ca urmare a anarmonicității electrooptice. Anarmonicitatea mecanică este determinată în primul rînd de termenii de gradul al treilea și al patrulea din expresia energiei potențiale (vezi (21.125)). Anarmonicitatea optică este determinată de dependența neliniară a momentului de dipol și polarizabilității de coordonatele de vibrație; analog cu (20.63) și (20.64), componentele momentului de dipol și ale tensorului de polarizabilitate în cazul general sînt de forma*

$$P_\lambda(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k) = (P_\lambda)_0 + \sum_i \left(\frac{\partial P_\lambda}{\partial \xi_i}\right)_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 P_\lambda}{\partial \xi_i \partial \xi_j}\right)_0 \xi_i \xi_j + \ldots \tag{23.5}$$

și

$$\alpha_{\lambda\mu}(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_k) = (\alpha_{\lambda\mu})_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i}\right)_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i \partial \xi_j}\right)_0 \xi_i \xi_j + \ldots \tag{23.6}$$

Termenii de gradul al doilea sau mai mult din aceste dezvoltări condiționează posibilitatea realizării tranzițiilor cu $\delta \geqslant 2$ chiar în lipsa anarmonicității mecanice.

Într-adevăr, elementele de matrice de tipul $(v_i' | \xi_i^2 | v_i'')$ și $(v_i' v_j' | \xi_i \xi_j | v_i'' v_j'')$ sînt diferite de zero pentru vibrațiile care nu prezintă o anarmonicitate mecanică pentru $|\Delta v_i| = 2$ și pentru $|\Delta v_i| = 1$, respectiv $|\Delta v_j| = 1$ (vezi § 20.3, p. 695), adică pentru $\delta = 2$, ceea ce conduce la apariția primei armonici $2\nu_i$ a vibrației a i-a și a frecvențelor de intercombinație egale cu suma și cu diferența frecvențelor fundamentale, corespunzătoare vibrațiilor a i-a și a j-a, $\nu_i + \nu_j$ și $\nu_i - \nu_j$ ($\nu_i > \nu_j$). Ca urmare a existenței termenilor de gradul al treilea în (23.5) și (23.6), devin posibile tranzițiile cu $\delta = 3$ ș.a.m.d.

Existența anarmonicității mecanice duce la aceea că pot fi diferite de zero și elementele de matrice de tipul $(v_1', v_2', \ldots, v_i', \ldots | \xi_i | v_1'', v_2'', \ldots, v_i'', \ldots)$ pentru $|\Delta v_i| > 1$ și $|\Delta v_j| \neq 0$ $(i \neq j)$ care se iau acum în raport cu funcțiile de undă ale oscilatorilor anarmonici legați între ei; în felul acesta, chiar în lipsa anarmonicității electrooptice (adică în cazul prezenței în (23.5) și (23.6) numai a termenilor liniari în ξ_i), este posibilă apariția armonicelor și a frecvențelor de intercombinație. În cazul general, apariția armonicelor și a frecvențelor de intercombinație este determinată simultan atît de anarmonicitatea mecanică, cît și de cea electrooptică; o dată cu creșterea lor crește și probabilitatea tranzițiilor corespunzătoare.

* În legătură cu fundamentarea formulelor generale (23.5) și (23.6), vezi sfîrșitul § 23.2, p. 827.

Cu ocazia cercetării absorbției în infraroșu și a liniilor Stokes din spectrele Raman la temperaturi obișnuite, de regulă o mare parte din molecule (uneori chiar majoritatea covîrșitoare) se găsesc în starea de vibrație de zero. Ca urmare se observă preferențial sau chiar exclusiv tranziții de pe nivelul de vibrație de zero,

$$(0, 0, 0, \ldots, 0) \to (v_1, v_2, v_3, \ldots, v_k). \tag{23.7}$$

Obținem schema (21.131), care, sub formă prescurtată, poate fi scrisă astfel:

$$\begin{array}{ll}
\text{frecvențe fundamentale} & \nu_1, \nu_2, \nu_3, \ldots, \nu_k;\\
\text{armonice} & 2\nu_1, 3\nu_1, \ldots;\ 2\nu_2, 3\nu_2, \ldots;\ \ldots\\
\text{frecvențe compuse} & \nu_1 + \nu_2,\ \nu_1 + \nu_2 + \nu_3,\ 2\nu_1 + \nu_2, \ldots
\end{array} \tag{23.8}$$

Observăm că, spre deosebire de (23.3), din schemă lipsesc frecvențele-diferență de tipul $\nu_1 - \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 - \nu_3$, $2\nu_1 - \nu_2$ ș.a.m.d.

Pentru o moleculă poliatomică a cărei configurație de echilibru se bucură de o anumită simetrie, se obțin și anumite reguli de selecție pentru tranzițiile de vibrație, diferite pentru spectrul infraroșu și spectrele Raman. Aceste reguli de selecție sînt condiționate de simetria stărilor de vibrație care se combină, cum și de simetria componentelor P_λ ale momentului de dipol $\mathbf{P}$ sau, respectiv, a componentelor $\alpha_{\lambda\mu}$ ale tensorului de polarizabilitate $\boldsymbol{\alpha}$. La rîndul său, simetria stărilor de vibrație este determinată de simetria diverselor vibrații normale și de numerele cuantice v_i care caracterizează excitarea lor. Cele mai simple sînt cazurile în care una dintre stările care se combină este total simetrică; în asemenea cazuri, tranziția este permisă dacă simetria componentelor P_λ sau $\alpha_{\lambda\mu}$ coincide cu simetria celeilalte stări de vibrație. De aici rezultă imediat regula de selecție pentru absorbția în infraroșu sau efect Raman, corespunzătoare cazului celui mai important al frecvențelor fundamentale care se obțin cu ocazia tranzițiilor $(0, 0, \ldots, 0) \to (0, 0, \ldots, 1, \ldots, 0)$ din starea de vibrație de zero, care totdeauna este total simetrică, în stări în care este excitată cuanta uneia dintre vibrațiile normale ($v_i = 1$, $v_j = 0$ $(i \neq j)$). *Sînt permise tranzițiile pentru care simetria componentei în cauză a momentului de dipol sau a tensorului de polarizabilitate coincide cu simetria vibrației normale date.* Aplicînd tabelele 22.1–22.11 din capitolul precedent, obținem dintr-o dată regulile de selecție atît pentru spectrele infraroșii, cît și pentru spectrele Raman. Vibrațiile cărora le corespund tranziții permise poartă denumirea de *active*,

În spectrele infraroșii (sau în spectrele Raman) sînt active vibrațiile pentru care în coloanele corespunzătoare din tabelă stau componentele momentului de dipol (sau componentele tensorului de polarizabilitate), iar vibrațiile cărora le corespund tranziții interzise poartă denumirea de *inactive*. De exemplu, pentru o moleculă cu simetria C_{2v} (vezi tabela 22.1, p. 777), în spectrele infraroșii sînt active vibrațiile tipurilor de simetrie A_1, B_1 și B_2, iar în spectrele Raman vibrațiile tuturor tipurilor de simetrie. Pentru molecula H_2O, care se bucură de o simetrie C_{2v}, sînt posibile vibrațiile de tipul A_1 și B_2 (vibrații în planul moleculei), de aceea pentru ea toate cele trei frecvențe de vibrație sînt active atît în spectrele infraroșii, cît și în spectrele Raman. În cazul unei molecule cu o simetrie C_{3v} (vezi tabela 22.3, p. 792), în spectrele infraroșii și în spectrele Raman sînt active vibrațiile de tipul A_1 și E (posibile pentru molecula NH_3) și inactive vibrațiile de tipul A_2 (posibile numai pentru molecule mai complicate cu această simetrie*).

Vibrațiile total simetrice, pentru care simetria moleculei nu se schimbă, sînt totdeauna active în efect Raman, deoarece tensorul de polarizabilitate are totdeauna componente care nu se modifică cu ocazia diverselor operații de simetrie și care fac parte din categoria vibrațiilor total simetrice. În cazul grupurilor C_{2v} și C_{3v} este vorba de simetria A_1, pentru grupurile D_{2h} de simetria A_g. În spectrul infraroșu, vibrațiile total simetrice sînt active numai la moleculele care au un moment de dipol. Într-adevăr, în cazul moleculelor care nu au, ca urmare a simetriei, un moment de dipol ($\mathbf{P}_0 = 0$), acesta este nul nu numai pentru configurația de echilibru, dar și pentru oricare configurație care se obține cu prilejul vibrațiilor total simetrice. În cazul moleculelor care au un moment de dipol ($P_0 \neq 0$), acesta variază cu ocazia vibrațiilor total simetrice, variind concomitent și tensorul de polarizabilitate, motiv pentru care vibrațiile total simetrice sînt active atît în spectrele infraroșii, cît și în spectrele Raman (de exemplu la molecule cu simetria C_{2v} și C_{3v}).

În cazul moleculelor care au un centru de simetrie, componentele momentului de dipol aparțin totdeauna tipurilor impare de simetrie, iar componentele tensorului de polarizabilitate tipurilor pare de simetrie (vezi § 22.2, p. 780). Ca rezultat, vibrațiile impare sînt active în spectrul infraroșu, inactive în efect Raman și, invers, vibrațiile pare sînt active în efect Raman și inactive în spectrul infraroșu. În felul acesta are loc o *interdicție alternativă*, analogă interdicției alternative (4.153), (4.154) (vezi p. 135). Este important de subliniat că interdicția alternativă exclude apariția simultană a aceleiași frecvențe fundamentale în spectrul infraroșu și în spectrul Raman, însă de aici nu rezultă că vibrațiile inactive în spectrul infraroșu trebuie să se manifeste obligatoriu în efect Raman și invers. Pot exista vibrații inactive în ambele cazuri. Drept exemplu de reguli de selecție pentru molecule care se bucură de un centru de simetrie pot servi moleculele cu simetria D_{2h}. În conformitate cu tabela 22.2 (p. 779), din cele opt tipuri posibile de vibrații

* De exemplu pentru molecula de izobutan $CH(CH_3)_3$.

A_g, A_u, B_{1g}, B_{1u}, B_{2g}, B_{2u}, B_{3g}, B_{3u}, vibrațiile B_{1u}, B_{2u} și B_{3u} sînt active în spectrul infraroșu și inactive în efect Raman, vibrațiile A_g, B_{1g}, B_{2g} și B_{3g} sînt active în efect Raman și inactive în spectrul infraroșu, iar vibrația A_u este inactivă atît în spectrul infraroșu, cît și în efect Raman. În cazul moleculei de etilenă C_2H_4, care are 12 vibrații posibile (vibrații de toate tipurile de simetrie, cu excepția B_{3g}, vezi fig. 22.7, p. 781), în spectrul infraroșu sînt active: 1 vibrație B_{1u}, 2 vibrații B_{2u} și 2 vibrații B_{3u}, adică 5 vibrații, iar în efect Raman sînt active 3 vibrații A_g, 2 vibrații B_{1g} și 1 vibrație B_{2g}, în total 6 vibrații; a douăsprezecea vibrație A_u este în general inactivă.

Pentru armonicele care se obțin cu ocazia tranzițiilor $(0, 0, \ldots, 0) \to (0, 0, \ldots, v_i, \ldots, 0)$ $(v_i > 1)$, regulile de selecție sînt foarte simple pentru vibrațiile nedegenerate. În acest caz, pentru v_i pari starea de vibrație excitată este total simetrică și tranzițiile sînt permise în efect Raman pentru componentele total simetrice ale tensorului de polarizabilitate, iar în cazul unor v_i impari starea de vibrație excitată se bucură de simetria vibrației normale date și sînt permise tranziții pentru componentele P_λ sau $\alpha_{\lambda\mu}$ cu aceeași simetrie. De exemplu, pentru molecula C_2H_4, armonicele vibrațiilor cu simetiia B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} pentru $v_i = 2, 4, \ldots$ sînt total simetrice (simetria A_{1g}) și active în efect Raman, iar pentru $v_i = 3, 5, \ldots$ au simetria B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} și în mod corespunzător sînt active în absorbția în infraroșu.

Pentru frecvențele de intercombinație care se obțin cu ocazia tranzițiilor de tipul (23.7) dacă cel puțin două numere cuantice sînt diferite de zero ($v_i \neq 0$, $v_j \neq 0$), regulile de selecție în cazul vibrațiilor nedegenerate pot fi găsite cu ușurință, determinînd simetria stării de vibrație totale cu ajutorul tabelelor conținînd tipurile de simetrie. De exemplu, pentru molecula C_2H_4 în cazul excitării simultane a frecvențelor fundamentale ν' cu simetria B_{1g} și ν'' cu simetria B_{3u}, simetria stării de vibrație totale se găsește cu ajutorul tabelei 22.2 (p. 779) prin combinarea tipurilor de simetrie B_{1g} și B_{3u}, ceea ce dă tipul de simetrie B_{2u} (în cazul operației i $1 \cdot (-1) = -1$, în cazul operației $C_2^{(x)}$ $1 \cdot (-1) = -1$, în cazul operației $C_2^{(y)}$ $(-1) \cdot (-1) = 1$) și tranziția este permisă în absorbția în infraroșu pentru componenta P_y; în spectru se obține frecvența de intercombinație $\nu' + \nu''$.

În cazul general cînd ambele stări de vibrație care se combină sînt parțial simetrice, combinarea lor se caracterizează printr-o anumită simetrie și tranziția este permisă dacă simetria componentelor P_λ sau $\alpha_{\lambda\mu}$ coincide cu această *simetrie rezultantă*.

În particular, pentru stările de vibrație cu aceeași paritate (două pare sau două impare)*, tipul de simetrie rezultant este par, tranziția este permisă în efect Raman ($\alpha_{\lambda\mu}$ par) și interzisă în absorbția în infraroșu (P_λ impar); situația inversă are loc pentru stări de paritate opusă, care dau un tip de simetrie rezultant impar. Obținem regulile de selecție:

$$\begin{array}{rl} \text{absorbția în infraroșu} & g - u, \\ \text{Raman} & g - g,\ u - u, \end{array} \qquad (23.9)$$

* Se poate ușor arăta că starea de vibrație este pară dacă $\sum_i v_i$ pentru toate vibrațiile impare este pară și impară dacă această sumă este impară.

care duc la interdicția alternativă care, în felul acesta, este valabilă nu numai pentru frecvențele fundamentale, dar și pentru oricare tranziții între nivelele de vibrație ale moleculelor care se bucură de un centru de simetrie. Menționăm că interdicția alternativă este perturbată atunci cînd simetria se abate de la o simetrie centrală. În cazul moleculelor aflate în fază gazoasă, interdicția se respectă riguros; în cazul moleculelor din lichide și soluții se observă unele nerespectări: frecvențele intense în spectrele infraroșii dau în efectul Raman linii slabe și invers. Acest lucru este condiționat de faptul că, în cazul interacțiunilor dintre molecula în cauză și cele înconjurătoare, simetria centrală este doar aproximativă și nu riguroasă, așa cum se întîmplă la o moleculă liberă.

Pentru stările nedegenerate, simetria rezultantă se determină cu ajutorul tabelelor tipurilor de simetrie, ca și simetria stării de vibrație totale în cazul excitării simultane a două frecvențe aparținînd vibrațiilor normale (vezi mai sus).

Pentru stările degenerate, utilizînd metoda teoriei grupurilor, putem găsi simetria rezultantă pentru oricare combinații de stări cu simetrie diferită. Pentru grupurile cele mai importante, datele respective sînt prezentate în tabela 23.1, care permite să se determine simetria rezultantă după simetria celor două stări care se combină. Această tabelă poate fi de asemenea utilizată pentru găsirea simetriei stărilor de vibrație totale în cazul excitării simultane a două vibrații normale. În ultimele coloane ale tabelei este indicată simetria armonicelor ($v > 1$) pentru vibrațiile normale ale tipurilor de simetrie degenerate corespunzătoare.

De exemplu, pentru molecula CH_4 frecvența de intercombinație $\nu_3 - \nu_4$ corespunde tranziției (0, 0, 1, 0) — (0, 0, 0, 1) dintre nivelele de vibrație cu simetria F_2*. Simetria rezultantă (conform tabelei) este $F_2 \times \times F_2 = A_1 + E + F_1 + F_2$ și tranziția este permisă atît în absorbția în infraroșu, cît și în efect Raman. Frecvența de intercombinație $\nu_2 + 2\nu_4$ corespunde tranziției (0, 0, 0, 0) — (0, 1, 0, 2) din starea fundamentală în starea în care este excitată frecvența fundamentală ν_2 cu simetria E și prima armonică $2\nu_4$ a frecvenței ν_4 cu simetria F_2. În conformitate cu tabela, simetria armonicei este $A_1 + E + F_2$, iar simetria stării de vibrație totale este $(A_1 + E + F_2) \times E$, ceea ce dă $A_1 + A_2 + 2E + F_1 + F_2(A_1 \times E = E$, $E \times E = A_1 + A_2 + E$, $F_2 \times E = F_1 + F_2)$, și tranziția este de asemenea permisă atît în absorbția în infraroșu, cît și în efect Raman.

Pentru deducerea regulilor de selecție** legate de simetria configurației de echilibru a moleculei, este necesar să analizăm comportarea față de operațiile de simetrie a elementelor de matrice corespunzătoare

$$(M_\lambda)_{kl} = \int \psi_k^* M_\lambda \psi_l \, d\xi. \qquad (23.10)$$

unde M_λ este componenta momentului de dipol sau a tensorului de polarizabilitate, ψ_k și ψ_l

* În legătură cu notarea frecvențelor moleculei CH_4, vezi mai jos, p. 837.

** Deducerea regulilor de selecție pentru armonice și frecvențe de intercombinație a fost dată de Tisza [315]; vezi și articolul lui Kompaneeț [316].

funcțiile de undă de vibrație ale stărilor care se combină. În (23.10) integrarea se face după coordonatele de vibrație normale.

Dacă funcțiile ψ_k și ψ_l se transformă după reprezentările Γ_k și Γ_l, iar componentele M_λ după reprezentarea Γ_M, atunci elementele de matrice (23.10) se transformă după o reprezentare care este produsul ortogonal $\Gamma_k \times \Gamma_M \times \Gamma_l$ și sînt diferite de zero (adică tranziția va fi permisă) dacă $\Gamma_k \times \Gamma_M \times \Gamma_l$ conține reprezentarea identică (vezi § 4.8, p. 139).

Reprezentările ireductibile Γ_M se găsesc cu ajutorul tabelelor 22.1—22.11; apartenența componentelor P_λ și $\alpha_{\lambda\mu}$ la un anumit tip de simetrie înseamnă că ele se transformă după reprezentările ireductibile corespunzătoare. Dacă aceste reprezentări sînt unidimensionale, atunci fiecare componentă M_λ se transformă identic cu ocazia operațiilor de simetrie; dacă acestea sînt bi- și tridimensionale, atunci două sau trei din componente se transformă una printr-alta (de exemplu P_x și P_y sau α_{xz} și α_{yz} pentru tipul de simetrie E, în cazul axei preferențiale z pentru grupul de simetrie medie, și P_x, P_y, P_z sau α_{yz}, α_{zx}, α_{xy} pentru tipul de simetrie F, în cazul grupurilor de simetrie superioară).

Reprezentările Γ_k sau Γ_l pentru stările de vibrație se determină prin legea de transformare a funcțiilor de vibrațiile corespunzătoare; pentru găsirea acesteia se poate porni de la forma aproximativă a acestor funcții luate drept produse de funcții de undă a k oscilatori armonici (vezi p. 694; ξ din (20.45) este o coordonată fără dimensiune):

$$\psi_l(\xi) = \psi_{v_1}(\xi_1)\psi_{v_2}(\xi_2) \ldots \psi_{v_k}(\xi_k) = c \exp\left(-\sum_i \frac{\xi_i^2}{2}\right) H_{v_1}(\xi_1) H_{v_2}(\xi_2) \ldots H_{v_k}(\xi_k). \qquad (23.11)$$

Factorul exponențial nu se schimbă cu ocazia operațiilor de simetrie*, polinomul hermitic $H_v(\xi)$ se transformă ca ξ^v și de aceea funcțiile de undă $\psi_l(\xi)$ se transformă ca $\xi_1^{v_1}\xi_2^{v_2} \ldots \xi_k^{v_k}$ **. În particular, pentru starea fundamentală $v_1 = v_2 = \ldots = v_k = 0$, funcția de undă $\psi_{0,0,\ldots,0}(\xi)$ este invariantă în raport cu toate operațiile de simetrie ($H_0(\xi_1) H_0(\xi_2) \ldots H_0(\xi_k) = \text{const}$) și, prin urmare, aparține tipului total simetric (reprezentarea Γ_0), iar pentru starea $v_i = 1$, $v_j = 0$ ($j \neq i$) funcția $\psi_{0,0,\ldots,1,\ldots,0}(\xi)$ se transformă pur și simplu ca și coordonata normală ξ_i a singurei vibrații excitate, după reprezentarea ireductibilă Γ_i, care se găsește cu ajutorul tabelelor 22.1—22.11. În cazul general, produsele $\xi_1^{v_1}\xi_2^{v_2} \ldots, \xi_k^{v_k}$ (prin urmare și funcțiile de undă) se transformă în conformitate cu produsul drept $\Gamma_1^{v_1} \times \Gamma_2^{v_2} \times \ldots \times \Gamma_k^{v_k}$, unde $\Gamma_i^{v_i}$ sînt reprezentările pentru funcțiile de undă corespunzătoare armonicelor. Pentru vibrațiile nedegenerate $\xi_i^{v_i}$ este invariant în cazul unui v_i par (reprezentarea Γ_0) și se transformă ca ξ_i în cazul unui v_i impar (reprezentarea Γ_i); pentru vibrațiile degenerate, reprezentările $\Gamma_i^{v_i}$ *** sînt prezentate în ultimele coloane din tabela 23.1 (pentru valorile lui v_i cuprinse între 2 și 4—6). Partea principală a acestei tabele dă produsele directe $\Gamma_i \times \Gamma_j$ și cu ajutorul ei se pot găsi produsele $\Gamma_1^{v_1} \times \Gamma_2^{v_2} \times \ldots \times \Gamma_k^{v_k}$. Calculul tabelei 23.1 s-a efectuat prin metodele teoriei reprezentărilor, cu luarea în considerare a caracterelor (vezi [137] și [138]).

În cazul în care se cunosc reprezentările Γ_M pentru componentele P_λ și $\alpha_{\lambda\mu}$ și reprezentările Γ_k și Γ_l pentru stările care se combină, construind $\Gamma_k \times \Gamma_M \times \Gamma_l$, găsim cu ușurință regulile de selecție. Dacă $\Gamma_k = \Gamma_0$ (în particular pentru cazul tranzițiilor din starea de vibrație fundamentală), atunci $\Gamma_0 \times \Gamma_M \times \Gamma_l = \Gamma_M \times \Gamma_l$. Reprezentarea $\Gamma_M \times \Gamma_l$ conține Γ_0 numai

* Pentru vibrațiile nedegenerate $\xi_i'^2 = \xi_i^2$, pentru vibrațiile degenerate $(\xi_{jI}'^2 + \xi_{jII}'^2 + \ldots) = (\xi_{jI}^2 + \xi_{jII}^2 + \ldots)$; drept rezultat $\frac{1}{2}\sum_i \xi_i'^2 = \frac{1}{2}\sum_i \xi_i^2$.

** Pentru vibrațiile dublu și triplu degenerate, $\xi_j^{v_j}$ trebuie înlocuit prin $\xi_{jI}^{v_j'}\xi_{jII}^{v_j''}$ $(v_j' + v_j'' = v_j)$ și $\xi_{jI}^{v_j'}\xi_{jII}^{v_j''}\xi_{jIII}^{v_j'''}$ $(v_j' + v_j'' + v_j''' = v_j)$.

*** Reprezentările $\Gamma_i^{v_i}$ ($v_i = 2, 3, \ldots$) constituie așa-zisa parte simetrică a produselor drepte $\Gamma_i \times \Gamma_i$, $\Gamma_i \times \Gamma_i \times \Gamma_i, \ldots$ (vezi, de exemplu, [315] și [55], vol. II, p. 179), care determină pentru vibrațiile normale degenerate transformările ansamblurilor de produse ξ_{iI}^2, $\xi_{iI}\xi_{iII}$, ξ_{iII}^2 ($v_i = 2$); ξ_{iI}^3, $\xi_{iI}^2\xi_{iII}$, $\xi_{iI}\xi_{iII}^2$, ξ_{iII}^3 ($v_i = 3$) ș.a.m.d.

Tabela 23.1

Simetria rezultantă pentru diversele combinări de stări degenerate

C_{3v}	A_1	A_2	E	$v=2$	$v=3$	$v=4$	$v=5$	$v=6$
E	E	E	A_1+A_2+E	A_1+E	A_1+A_2+E	A_1+2E	A_1+A_2+2E	$2A_1+A_2+2E$

D_{3h}	A_1'	A_1''	A_2'	A_2''	E'	E''	$v=2$	$v=3$	$v=4$	$v=5$	$v=6$
E'	E'	E''	E'	E''	$A_1'+A_2'+E'$	$A_1''+A_2''+E''$	$A_1'+E'$	$A_1'+A_2'+E'$	$A_1'+2E'$	$A_1'+A_2'+2E'$	$2A_1'+A_2'+2E'$
E''	E''	E'	E''	E'	$A_1''+A_2''+E''$	$A_1'+A_2'+E'$	$A_1'+E'$	$A_1''+A_2''+E''$	$A_1'+2E'$	$A_1''+A_2''+2E''$	$2A_1'+A_2'+2E'$

D_{3d}	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u	$v=2$	$v=3$	$v=4$	$v=5$	$v=6$
E_g	E_g	E_u	E_g	E_u	$A_{1g}+A_{2g}+E_g$	$A_{1u}+A_{2u}+E_u$	$A_{1g}+E_g$	$A_{1g}+A_{2g}+E_g$	$A_{1g}+2E_g$	$A_{1g}+A_{2g}+2E_g$	$2A_{1g}+A_{2g}+2E_g$
E_u	E_u	E_g	E_u	E_g	$A_{1u}+A_{2u}+E_u$	$A_{1g}+A_{2g}+E_g$	$A_{1g}+E_g$	$A_{1u}+A_{2u}+E_u$	$A_{1g}+2E_g$	$A_{1u}+A_{2u}+2E_u$	$2A_{1g}+A_{2g}+2E_g$

D_{4h}	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	E_g	E_u	$v=2$	$v=3$	$v=4$	$v=5$
E_g	E_g	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	$A_{1g}+A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}$	$A_{1u}+A_{2u}+B_{1u}+B_{2u}$	$A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}$	$2E_g$	$2A_{1g}+A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}$	$3E_g$
E_u	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	E_g	$A_{1u}+A_{2u}+B_{1u}+B_{2u}$	$A_{1g}+A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}$	$A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}$	$2E_u$	$2A_{1g}+A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}$	$3E_u$

D_{5h}	A_1'	A_1''	A_2'	A_2''	E_1'	E_1''	E_2'	E_2''	$v=2$	$v=3$	$v=4$
E_1'	E_1'	E_1''	E_1'	E_1''	$A_1'+A_2'+E_2'$	$A_1''+A_2''+E_2''$	$E_1'+E_2'$	$E_1''+E_2''$	$A_1'+E_2'$	$E_1'+E_2'$	$A_1'+E_1'+E_2'$
E_1''	E_1''	E_1'	E_1''	E_1'	$A_1''+A_2''+E_2''$	$A_1'+A_2'+E_2'$	$E_1''+E_2''$	$E_1'+E_2'$	$A_1'+E_2'$	$E_1''+E_2''$	$A_1'+E_1'+E_2'$
E_2'	E_2'	E_2''	E_2'	E_2''	$E_1'+E_2'$	$E_1''+E_2''$	$A_1'+A_2'+E_1'$	$A_1''+A_2''+E_1''$	$A_1'+E_1'$	$E_1'+E_2'$	$A_1'+E_1'+E_2'$
E_2''	E_2''	E_2'	E_2''	E_2'	$E_1''+E_2''$	$E_1'+E_2'$	$A_1''+A_2''+E_1''$	$A_1'+A_2'+E_1'$	$A_1'+E_1'$	$E_1''+E_2''$	$A_1'+E_1'+E_2'$

Continuare

D_{6h}	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	E_{1g}	E_{1u}	E_{2g}	E_{2u}	$v=2$	$v=3$	$v=4$
E_{1g}	E_{1g}	E_{1u}	E_{1g}	E_{1u}	E_{2g}	E_{2u}	E_{2g}	E_{2u}	$A_{1g}+A_{2g}+E_{2g}$	$A_{1u}+A_{2u}+E_{2u}$	$B_{1g}+B_{2g}+E_{1g}$	$B_{1u}+B_{2u}+E_{1u}$	$A_{1g}+E_{2g}$	$B_{1g}+B_{2g}+E_{1g}$	$A_{1g}+2E_{2g}$
E_{1u}	E_{1u}	E_{1g}	E_{1u}	E_{1g}	E_{2u}	E_{2g}	E_{2u}	E_{2g}	$A_{1u}+A_{2u}+E_{2u}$	$A_{1g}+A_{2g}+E_{2g}$	$B_{1u}+B_{2u}+E_{1u}$	$B_{1g}+B_{2g}+E_{1g}$	$A_{1g}+E_{2g}$	$B_{1u}+B_{2u}+E_{1u}$	$A_{1g}+2E_{2g}$
E_{2g}	E_{2g}	E_{2u}	E_{2g}	E_{2u}	E_{1g}	E_{1u}	E_{1g}	E_{1u}	$B_{1g}+B_{2g}+E_{1g}$	$B_{1u}+B_{2u}+E_{1u}$	$A_{1g}+A_{2g}+E_{2g}$	$A_{1u}+A_{2u}+E_{2u}$	$A_{1g}+E_{2g}$	$B_{1g}+B_{2g}+E_{1g}$	$A_{1g}+2E_{2g}$
E_{2u}	E_{2u}	E_{2g}	E_{2u}	E_{2g}	E_{1u}	E_{1g}	E_{1u}	E_{1g}	$B_{1u}+B_{2u}+E_{1u}$	$B_{1g}+B_{2g}+E_{1g}$	$A_{1u}+A_{2u}+E_{2u}$	$A_{1g}+A_{2g}+E_{2g}$	$A_{1g}+E_{2g}$	$B_{1u}+B_{2u}+E_{1u}$	$A_{1g}+2E_{2g}$

$D_{\infty h}$	$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	$A_{1u}(\Sigma_u^+)$	$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	$A_{2u}(\Sigma_u^-)$	$E_{1g}(\Pi_g)$	$E_{1u}(\Pi_u)$	$E_{2g}(\Delta_g)$	$E_{2u}(\Delta_u)$	$v=2$	$v=3$	$v=4$
$E_{1g}(\Pi_g)$	Π_g	Π_u	Π_g	Π_u	$\Sigma_g^++\Sigma_g^-+\Delta_g$	$\Sigma_u^++\Sigma_u^-+\Delta_u$	$\Pi_g+\Phi_g$	$\Pi_u+\Phi_u$	$\Sigma_g^++\Delta_g$	$\Pi_g+\Phi_g$	$\Sigma_g^++\Delta_g+\Gamma_g$
$E_{1u}(\Pi_u)$	Π_u	Π_g	Π_u	Π_g	$\Sigma_u^++\Sigma_u^-+\Delta_u$	$\Sigma_g^++\Sigma_g^-+\Delta_g$	$\Pi_u+\Phi_u$	$\Pi_g+\Phi_g$	$\Sigma_g^++\Delta_g$	$\Pi_u+\Phi_u$	$\Sigma_g^++\Delta_g+\Gamma_g$

T_d	A_1	A_2	E	F_1	F_2	$v=2$	$v=3$	$v=4$	$v=5$	$v=6$
E	E	E	A_1+A_2+E	F_1+F_2	F_1+F_2	A_1+E	A_1+A_2+E	A_1+2E	A_1+A_2+2E	$2A_1+A_2+2E$
F_1	F_1	F_2	F_1+F_2	$A_1+E+F_1+F_2$	$A_2+E+F_1+F_2$	A_1+E+F_2	$A_2+2F_1+F_2$	$2A_1+2E+$ $+F_1+2F_2$	A_2+E+ $+4F_1+2F_2$	$3A_1+A_2+3E+$ $+2F_1+4F_2$
F_2	F_2	F_1	F_1+F_2	$A_2+E+F_1+F_2$	$A_1+E+F_1+F_2$	A_1+E+F_2	$A_1+F_1+2F_2$	$2A_1+2E+$ $+F_1+2F_2$	A_1+E+ $+2F_1+4F_2$	$3A_1+A_2+3E+$ $+2F_1+4F_2$

O_h	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u	F_{1g}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}	$v=2$	$v=3$	$v=4$
E_g	E_g	E_u	E_g	E_u	$A_{1g}+A_{2g}+E_g$	$A_{1u}+A_{2u}+E_u$	$F_{1g}+F_{2g}$	$F_{1u}+F_{2u}$	$F_{1g}+F_{2g}$	$F_{1u}+F_{2u}$	$A_{1g}+E_g$	$A_{1g}+A_{2g}+E_g$	$A_{1g}+2E_g$
E_u	E_u	E_g	E_u	E_g	$A_{1u}+A_{2u}+E_u$	$A_{1g}+A_{2g}+E_g$	$F_{1u}+F_{2u}$	$F_{1g}+F_{2g}$	$F_{1u}+F_{2u}$	$F_{1g}+F_{2g}$	$A_{1g}+E_g$	$E_{1u}+A_{2u}+E_u$	$A_{1g}+2E_g$
F_{1g}	F_{1g}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}	$F_{1g}+F_{2g}$	$F_{1u}+F_{2u}$	$A_{1g}+E_g+$ $+F_{1g}+F_{2g}$	$A_{1u}+E_u+$ $+F_{1u}+F_{2u}$	$A_{2g}+E_g+$ $+F_{1g}+F_{2g}$	$A_{2u}+E_u+$ $+F_{1u}+F_{2u}$	$A_{1g}+E_g+$ $+F_{2g}$	$A_{2g}+2F_{1g}+$ $+F_{2g}$	$2A_{1g}+2E_g+$ $+F_{1g}+2F_{2g}$
F_{1u}	F_{1u}	F_{1g}	F_{2u}	F_{2g}	$F_{1u}+F_{2u}$	$F_{1g}+F_{2g}$	$A_{1u}+E_u+$ $+F_{1u}+F_{2u}$	$A_{1g}+E_g+$ $+F_{1g}+F_{2g}$	$A_{2u}+E_u+$ $+F_{1u}+F_{2u}$	$A_{2g}+E_g+$ $+F_{1g}+F_{2g}$	$A_{1g}+E_g+$ $+F_{2g}$	$A_{2u}+2F_{1u}+$ $+F_{2u}$	$2A_{1g}+2E_g+$ $+F_{1g}+2F_{2g}$
F_{2g}	F_{2g}	F_{2u}	F_{1g}	F_{1u}	$F_{1g}+F_{2g}$	$F_{1u}+F_{2u}$	$A_{2g}+E_g+$ $+F_{1g}+F_{2g}$	$A_{2u}+E_u+$ $+F_{1u}+F_{2u}$	$A_{1g}+E_g+$ $+F_{1g}+F_{2g}$	$A_{1u}+E_u+$ $+F_{1u}+F_{2u}$	$A_{1g}+E_g+$ $+F_{2g}$	$A_{1g}+F_{1g}+$ $+2F_{2g}$	$2A_{1g}+2E_g+$ $+F_{1g}+2F_{2g}$
F_{2u}	F_{2u}	F_{2g}	F_{1u}	F_{1g}	$F_{1u}+F_{2u}$	$F_{1g}+F_{2g}$	$A_{2u}+E_u+$ $+F_{1u}+F_{2u}$	$A_{2g}+E_g+$ $+F_{1g}+F_{2g}$	$A_{1u}+E_u+$ $+F_{1u}+F_{2u}$	$A_{1g}+E_g+$ $+F_{1g}+F_{2g}$	$A_{1g}+E_g+$ $+F_{2g}$	$A_{1u}+F_{1u}+$ $+2F_{2u}$	$2A_{1g}+2E_g+$ $+F_{1g}+2F_{2g}$

dacă Γ_l conține reprezentarea ireductibilă Γ_M sau coincide cu ea (reprezentarea identică Γ_0 se
obține numai cu ocazia înmulțirii reprezentărilor identice, vezi p. 139); de aici rezultă regulile
de selecție formulate mai sus (p. 797). De exemplu, pentru o moleculă cu simetria T_d, după repre-
zentarea ireductibilă $\Gamma_M = F_2$, în afara coordonatelor x, y, z se transformă componentele P_x,
P_y, P_z ale momentului de dipol și componentele α_{yz}, α_{zx}, α_{xy} ale tensorului de polarizabilitate;
de asemenea se transformă și grupurile de trei coordonate $\xi_{F_2\mathrm{I}}$, $\xi_{F_2\mathrm{II}}$, $\xi_{F_2\mathrm{III}}$ și tranziția $A_1 - F_2$
(excitarea frecvenței fundamentale de tipul F_2, $\Gamma_k = \Gamma_0 = A$, $\Gamma_l = F_2$) este permisă atît în
absorbția în infraroșu, cît și în efect Raman ($\Gamma_k \times \Gamma_M \times \Gamma_l = \Gamma_0 \times \Gamma_M \times \Gamma_l = \Gamma_M \times \Gamma_l =$
$= F_2 \times F_2 = A_1 + E + F_1 + F_2$, adică conține $\Gamma_0 = A_1$, căruia îi corespund sumele invariante de produse
$P_x \, \xi_{F_2\mathrm{I}} + P_y \, \xi_{F_2\mathrm{II}} + P_z \, \xi_{F_2\mathrm{III}}$ și $\alpha_{yz} \, \xi_{F_2\mathrm{I}} + \alpha_{zx} \, \xi_{F_2\mathrm{II}} + \alpha_{xy} \, \xi_{F_2\mathrm{III}}$, care se transformă ca
$(x^2 + y^2 + z^2)$. În cazul general ($\Gamma_k \neq \Gamma_0$, $\Gamma_l \neq \Gamma_0$), $\Gamma_k \times \Gamma_M \times \Gamma_l = (\Gamma_k \times \Gamma_l) \times \Gamma_M$ *
și este suficient să găsim $\Gamma_k \times \Gamma_l$ cu ajutorul tabelelor 22.1–22.11 pentru stările nedegenerate
(ca, de exemplu, pentru C_2H_4, vezi p. 811) și cu ajutorul tabelei 23.1 pentru stările degenerate (ca,
de exemplu, pentru CH_4, vezi p. 812); tranziția este permisă dacă $\Gamma_k \times \Gamma_l$ conține Γ_M (iar în
cazul stărilor nedegenerate coincide cu Γ_M).

§ 23.2. INTENSITĂȚILE ȘI POLARIZĂRILE ÎN SPECTRELE DE VIBRAȚIE

În cazul absorbției de dipol, tranzițiile dintre nivelele de vibrație $v_1'', v_2'', \ldots, v_k''$ (prescurtat v'') și $v_1', v_2', \ldots, v_k'$ (prescurtat v') se caracterizează prin componentele momentului de dipol al tranziției (vezi (4.51)):

$$(P_x)_{v''v'}, \; (P_y)_{v''v'}, \; (P_y)_{v''v'}, \tag{23.12}$$

iar în cazul liniilor Stokes ale spectrului Raman prin componentele tensorului de polarizabilitate a tranziției (vezi (17.138))

$$(\alpha_{xx})_{v''v'}, \; (\alpha_{yy})_{v''v'}, \; (\alpha_{zz})_{v''v'}, \; (\alpha_{xy})_{v''v'}, \; (\alpha_{yz})_{v''v'}, \; (\alpha_{zx})_{v''v'}. \tag{23.13}$$

Intensitățile bandelor de vibrație în spectrul de absorbție în infraroșu,
cum și cele ale liniilor de vibrație în spectrul Raman, se determină prin
valorile diferite de zero (în conformitate cu regulile de selecție) ale com-
ponentelor (23.12) și (23.13); polarizările bandelor și liniilor depind de rela-
țiile dintre valorile diverselor componente.

Din punct de vedere fizic, faptul că componentele momentului de dipol și ale tensorului de polarizabilitate al tranziției sînt diferite de zero constituie o consecință a faptului că în starea electronică considerată momentul de dipol și tensorul de polarizabilitate sînt niște funcții de coordonatele de vibrație și variază în timpul vibrațiilor (vezi § 17.6, p. 582, și § 17.7, p. 589). Cu cît aceste variații sînt mai mari, cu atît mai probabile sînt tranzițiile de vibrație și cu atît mai mari sînt intensitățile bandelor de vibrație corespunzătoare. Intensitățile pentru frecvența fundamentală de vibrație ν_i (vezi (23.2); pentru molecule în starea de vibrație de zero tranziția $v_i'' = v_i = 0 \rightarrow v_i' = v_i + 1 = 1$, $v_j'' = v_j' = v_j = 0$ pentru $j \neq i$ sau în scriere prescurtată $0 \rightarrow 1$) se determină cu ajutorul primelor derivate

* Produsul drept nu depinde de ordinea factorilor și de ordinea înmulțirii lor, adică în cazul lui este satisfăcută legea de comutativitate și cea de asociativitate.

ale componentelor momentului de dipol și ale tensorului de polarizabilitate în raport cu coordonata normală a vibrației a i-a:

$$\left(\frac{\partial P_x}{\partial \xi_i}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial P_y}{\partial \xi_i}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial P_z}{\partial \xi_i}\right)_0, \quad \text{adică} \quad \left(\frac{\partial P_\lambda}{\partial \xi_i}\right)_0 \quad (\lambda = x, y, z) \tag{23.14}$$

și

$$\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial \xi_i}\right)_0, \; \left(\frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial \xi_i}\right)_0, \; \left(\frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial \xi_i}\right)_0, \; \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial \xi_i}\right)_0, \; \left(\frac{\partial \alpha_{yz}}{\partial \xi_i}\right)_0, \; \left(\frac{\partial \alpha_{zx}}{\partial \xi_i}\right)_0, \; \text{adică} \left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i}\right)_0.$$

$$(\lambda, \mu = 1, 2, 3). \tag{23.15}$$

Pe lîngă valorile componentelor $(P_\lambda)_0$ și $(\alpha_{\lambda\mu})_0$ pentru configurația de echilibru, valorile (23.14) și (23.15) ale primelor derivate reprezintă o caracteristică a proprietăților electrice ale moleculelor.

Pentru moleculele biatomice la care există o singură coordonată de vibrație normală $\xi = q = \rho - \rho_e$ (variația lungimii legăturii dintre atomi), derivatele (23.14) și (23.15) se reduc la derivatele $\left(\frac{\partial P_\lambda}{\partial q}\right)_0$ și $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial q}\right)_0$; în virtutea simetriei axiale a moleculei sînt diferite de zero numai derivatele (în cazul alegerii axei moleculei drept axă z)

$$\left(\frac{\partial P_z}{\partial q}\right)_0 = \left(\frac{\partial P}{\partial q}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial q}\right)_0 = \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial q}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q}\right)_0 = \left(\frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial q}\right)_0 = \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial q}\right)_0, \tag{23.16}$$

care caracterizează proprietățile electrice ale legăturii dintre atomi concomitent cu mărimile

$$(P_z)_0 = P_0, \; (\alpha_{zz})_0 = \alpha_{10}, \; (\alpha_{xx})_0 = (\alpha_{yy})_0 = \alpha_{20}. \tag{23.17}$$

Menționăm că pentru moleculele biatomice cu simetria $D_{\infty h}$, adică pentru moleculele cu un centru de simetrie care se păstrează în timpul vibrațiilor (vezi p. 684), $P_0 = 0$ și $\left(\frac{\partial P}{\partial q}\right) = 0$. Într-adevăr, în virtutea conservării centrului de simetrie în cazul unor asemenea molecule, $P(q) = 0$ și, în conformitate cu (20.63), de aici rezultă egalitatea cu zero a tuturor termenilor dezvoltării, ceea ce este posibil doar în cazul egalității cu zero nu numai a lui P_0, ci și a tuturor derivatelor $\left(\frac{\partial^n P}{\partial q^n}\right)_0$. P_0 și $\left(\frac{\partial P}{\partial q}\right)_0$ sînt diferite de zero pentru molecule cu simetria $C_{\infty v}$, iar α_{10}, α_{20} și $\left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial q}\right)_0$, $\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial q}\right)_0$ atît pentru molecule cu simetria $C_{\infty v}$, cît și pentru molecule cu simetrie $D_{\infty h}$, adică pentru toate moleculele biatomice. Dat fiind că $\left(\frac{\partial P}{\partial q}\right) \neq 0$, moleculele biatomice cu simetria $C_{\infty v}$ au spectre de vibrație în infraroșu (în absorbție și emisie) și, pentru că $\left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial q}\right)_0 \neq 0$ și $\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial q}\right)_0 \neq 0$, toate moleculele biatomice au spectre Raman de vibrație (vezi p. 711).

Pentru moleculele poliatomice, o aproximație rezonabilă este utilizarea schemei de aditivitate, larg utilizată în optica moleculară [4]. În conformitate cu această schemă, mărimea fizică ce caracterizează molecula

52 – c. 168

în ansamblu se presupune a fi egală cu suma mărimilor corespunzătoare ce caracterizează diversele legături. În particular, momentul de dipol al moleculei şi tensorul de polarizabilitate se presupun a fi egale cu

$$\mathbf{P} = \sum_n \mathbf{P}^{(n)}, \quad \boldsymbol{\alpha} = \sum_n \boldsymbol{\alpha}^{(n)}, \tag{23.18}$$

unde $\mathbf{P}^{(n)}$ şi $\boldsymbol{\alpha}^{(n)}$ sînt momentul de dipol şi tensorul de polarizabilitate al legăturii a n-a, iar sumarea se face după toate legăturile. În mod corespunzător, pentru componentele vectorului $\mathbf{P}$ şi a tensorului $\boldsymbol{\alpha}$ avem

$$P_\lambda = \sum_n P_\lambda^{(n)} \ (\lambda = x, y, z); \quad \alpha_{\lambda\mu} = \sum_n \alpha_{\lambda\mu}^{(n)} \ (\lambda, \mu = x, y, z). \tag{23.19}$$

Dacă admitem că expresia (23.19) este valabilă pentru o moleculă în vibraţie, atunci aditivitatea are loc atît pentru valorile de echilibru $(P_\lambda)_0$ şi $(\alpha_{\lambda\mu})_0$ ale mărimilor P_λ şi $\alpha_{\lambda\mu}$, cît şi pentru derivatele $\left(\frac{\partial P_\lambda}{\partial \xi_i}\right)_0$ şi $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i}\right)_0$ ale mărimilor date, luate în raport cu coordonatele normale ξ_i. Derivatele $\left(\frac{\partial P_\lambda}{\partial \xi_i}\right)_0$ şi $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i}\right)_0$ pot fi exprimate prin derivatele $\left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$ şi $\left(\frac{\partial \alpha_1^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$, $\left(\frac{\partial \alpha_2^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$, $\left(\frac{\partial \alpha_3^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$, care caracterizează dependenţa momentului de dipol $\mathbf{P}^{(n)}$ şi a tensorului de polarizabilitate $\boldsymbol{\alpha}^{(n)}$ a legăturii date de variaţiile ei de lungime. Aici $P^{(n)}$ este momentul de dipol orientat de-a lungul legăturii considerate, iar α_1, α_2, α_3 polarizabilităţile principale ale legăturii (vezi p. 593) de-a lungul direcţiei ei * şi a două direcţii perpendiculare pe aceasta. Pe baza datelor experimentale cu privire la intensităţile frecvenţelor fundamentale din spectrele de vibraţie în infraroşu (în absorbţie) şi Raman se pot determina valorile derivatelor (23.14) şi (23.15) şi pe baza lor să se găsească valorile derivatelor $\left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$ şi $\left(\frac{\partial \alpha_i^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$ $(i = 1, 2, 3)$ pentru diversele legături, care, alături de valorile de echilibru $P_0^{(n)}$ şi $\alpha_{i0}^{(n)}$, dau o caracteristică a proprietăţilor electrooptice ale acestor legături.

În cele ce urmează nu vom analiza în amănunt teoria intensităţilor în spectrele de vibraţie, bazată pe schema aditivităţii (expunerea amănunţită a acestei teorii se poate găsi în [55], vol. 2, cap. 20—22, iar dezvoltările ei ulterioare în [324] şi [325]), şi ne vom mulţumi să analizăm forma generală a formulelor care se obţin, aplicîndu-le la cazul particular al moleculei de tip H_2O. Cu ajutorul acestui exemplu se pot stabili particularităţile caracteristice ale utilizării schemei de aditivitate cu luarea în considerare a diverselor proprietăţi de simetrie ale configuraţiei de echilibru şi a vibraţiilor normale.

Prima formulă (23.19) se poate reprezenta sub forma

$$P_\lambda = \sum_n P^{(n)} \cos(n, \lambda), \tag{23.20}$$

* În ipoteza firească potrivit căreia direcţia legăturii reprezintă una dintre axele principale de polarizabilitate.

unde $\cos(n, \lambda)$ este cosinusul unghiului dintre direcţia legăturii a n-a şi axa λ. Pentru molecula H_2O (fig. 23.1)

$$\left.\begin{aligned} P_x &= P^{(1)} \cos(1, x) + P^{(2)} \cos(2, x); \\ P_y &= P^{(1)} \cos(1, y) + P^{(2)} \cos(2, y); \ P_z = 0. \end{aligned}\right\} \tag{23.21}$$

Momentul de dipol al moleculei se găseşte în planul ei. Pentru configuraţia de echilibru,

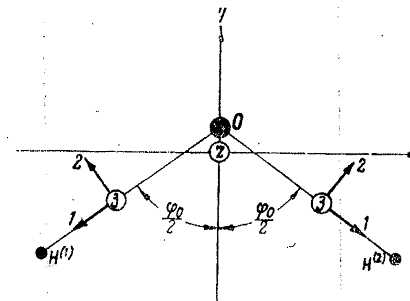


Fig. 23.1. — Direcţiile axelor principale de polarizabilitate ale legăturilor pentru molecula XY_2. Axele z şi 3, perpendiculare pe planul figurii, sînt notate cu cerculeţe.

$(P^{(1)})_0 = (P^{(2)})_0 = P_0$; în virtutea simetriei acestei configuraţii, $\cos(1, x) = -\cos(2, x) = -\sin\frac{\varphi}{2}$, $\cos(1, y) = \cos(2, y) = -\cos\frac{\varphi_0}{2}$, prin urmare

$$(P_x)_0 = 0, \ (P_y)_0 = -2P_0 \cos\frac{\varphi_0}{2}, \ (P_z)_0 = 0, \tag{23.22}$$

adică momentul de dipol este orientat după axa de simetrie a moleculei.

Cea de-a doua formulă (23.19) poate fi scrisă în mod analog sub forma

$$\alpha_{\lambda\mu} = \sum_{nj} \alpha_j^{(n)} \cos(nj, \lambda) \cos(nj, \mu) \qquad (j = 1, 2, 3), \tag{23.23}$$

unde $\cos(nj, \lambda)$ şi $\cos(nj, \mu)$ sînt cosinuşii unghiurilor dintre direcţiile 1, 2, 3 ale polarizabilităţilor principale ale legăturii a n-a şi axele λ şi μ. Expresia (23.23) reprezintă o consecinţă a faptului că, cu ocazia trecerii de la sistemul de coordonate cu axele 1, 2, 3 la sistemul de coordonate x, y, z, componentele tensorului se transformă ca produsele de coordonate*. Direcţia 1 coincide cu direcţia legăturii (vezi nota de la p. 818), adică $\cos(n, 1, \lambda)$ coincide cu $\cos(n, \lambda)$ din (23.20), iar direcţiile 2 şi 3 sînt perpendiculare pe 1. În cazul moleculei H_2O, ca urmare a simetriei, aceste direcţii sînt situate în planul moleculei şi într-un plan perpendicular pe acesta

* În cazul general pentru tensorul de rangul al doilea, $t_{\lambda\mu} = \sum_{jk} \cos(j, \lambda) \cos(k, \mu)$. În cazul de faţă, $t_{jk} = \alpha_j \delta_{jk}$ ($\delta_{jk} = 1$ pentru $k = j$ şi $\delta_{jk} = 0$ pentru $k \neq j$) şi rămîne suma în raport cu j, iar apoi $t_{jj} = \alpha_j^{(n)}$ se însumează în raport cu n.

(fig. 23.1), și formulele (22.23), ținînd seama că direcția 3 coincide cu axa z și este perpendiculară pe axele x și y, iar direcțiile 1 și 2 sînt perpendiculare pe axa z, dau

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_{xx} &= \alpha_1^{(1)}\cos^2(11,\ x) + \alpha_2^{(1)}\cos^2(12,\ x) + \alpha_1^{(2)}\cos^2(21,\ x) + \alpha_2^{(2)}\cos(22,\ x),\\
\alpha_{yy} &= \alpha_1^{(1)}\cos^2(11,\ y) + \alpha_2^{(1)}\cos^2(12,\ y) + \alpha_1^{(2)}\cos^2(21,\ y) + \alpha_2^{(2)}\cos(22,\ y),\\
\alpha_{zz} &= \alpha_3^{(1)} + \alpha_3^{(2)},\\
\alpha_{xy} &= \alpha_1^{(1)}\cos(11,\ x)\cos(11,\ y) + \alpha_2^{(1)}\cos(12,\ x)\cos(12,\ y) +\\
&\quad + \alpha_1^{(2)}\cos(21,\ x)\cos(21,\ y) + \alpha_2^{(2)}\cos(22,\ x)\cos(22,\ y),\\
\alpha_{xz} &= \alpha_{yz} = 0.
\end{aligned}\right\} \qquad (23.24)$$

Pentru configurația de echilibru, $(\alpha_1^{(1)})_0 = (\alpha_1^{(2)})_0 = \alpha_{10}$, $(\alpha_2^{(1)})_0 = (\alpha_2^{(2)})_0 = \alpha_{20}$, $(\alpha_3^{(1)}) = (\alpha_3^{(2)})_0 = \alpha_{30}$ și apoi $\cos(11,\ x) = -\cos(21,\ x) = -\sin\frac{\varphi_0}{2}$, $\cos(11,\ y) = \cos(21,\ y) = -\cos\frac{\varphi_0}{2}$, $\cos(12,\ x) = -\cos(22,\ x) = -\cos\frac{\varphi_0}{2}$, $\cos(12, y) = \cos(22, y) = \sin\frac{\varphi_0}{2}$.

De aceea (23.24) se reduce la

$$\left.\begin{aligned}
&(\alpha_{xx})_0 = 2\alpha_{10}\sin^2\frac{\varphi_0}{2} + 2\alpha_{20}\cos^2\frac{\varphi_0}{2},\quad (\alpha_{yy})_0 = 2\alpha_{10}\cos^2\frac{\varphi_0}{2} + 2\alpha_{20}\sin^2\frac{\varphi_0}{2},\\
&(\alpha_{zz})_0 = 2\alpha_{30},\quad (\alpha_{xy})_0 = (\alpha_{xz})_0 = (\alpha_{yz})_0 = 0,
\end{aligned}\right\} \qquad (23.25)$$

adică $(\alpha_{xx})_0 = \alpha_{x0}$, $(\alpha_{yy})_0 = \alpha_{y0}$, $(\alpha_{zz})_0 = \alpha_{z0}$ reprezintă polarizabilitățile principale ale moleculei în repaus.

Pentru molecula în vibrație, componentele (23.20) și (23.23) ale momentului de dipol și ale polarizabilității variază atît ca urmare a variației lui $P_\lambda^{(n)}$ și $\alpha_{\lambda\mu}^{(n)}$ pentru diversele legături, cît și ca urmare a variației cosinusurilor unghiurilor. Pentru derivatele (23.14) și (23.15) obținem

$$\left(\frac{\partial P_\lambda}{\partial \xi_i}\right)_0 = \sum_n \left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial \xi_i}\right)_0 [\cos(n,\ \lambda)]_0 + \sum_n (P^{(n)})_0 \left[\frac{\partial}{\partial \xi_i}\cos(n,\ \lambda)\right]_0 \qquad (23.26)$$

și

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i}\right)_0 = \sum_{nj} \left(\frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial \xi_i}\right)_0 [\cos(nj,\ \lambda)]_0\ [\cos(nj,\ \mu)]_0 + \sum_{nj} (\alpha_j^{(n)})_0 \left[\frac{\partial}{\partial \xi_i}(\cos(nj,\ \lambda)\cos(nj,\ \mu))\right]_0. \qquad (23.27)$$

În aproximația de ordin zero se poate considera că mărimile $P^{(n)}$ și $\alpha_j^{(n)}$ $(j = 1, 2, 3)$, care caracterizează legătura respectivă, depind numai de variațiile de lungime ale legăturii date, adică de coordonata $q^{(n)}$. Atunci, ținînd seama de legătura liniară dintre coordonatele normale și cele naturale (vezi (21.54)), avem

$$\left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial \xi_i}\right)_0 = \sum_\nu \left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial x_\nu}\right)_0 \frac{\partial x_\nu}{\partial \xi_i} = \sum_\nu \left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial x_\nu}\right)_0 d_{\nu i} = \left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0 d_{ni} \qquad (23.28)$$

și

$$\left(\frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial \xi_i}\right)_0 = \sum_\nu \left(\frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial x_\nu}\right)_0 \frac{\partial x_\nu}{\partial \xi_i} = \sum_\nu \left(\frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial x_\nu}\right)_0 d_{\nu i} = \left(\frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0 d_{ni}, \qquad (23.29)$$

unde $d_{\nu i}$ sînt coeficienții care determină forma vibrației normale a i-a, iar d_{ni} un coeficient care determină amplitudinea de variație în cazul acestei vibrații a n-a considerate. Ca urmare,

derivatele (23.26) și (23.27) depind de $\left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$ și $\left(\frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$ $(j = 1, 2, 3)$, așa cum s-a menționat mai sus (vezi p. 818). Din formule se vede că derivatele depind și de valorile $(P^{(n)})_0$ și $(\alpha_j^{(n)})_0$; de observat că această dependență este determinată de variațiile lui $\cos(n,\ \lambda)$ și $\cos(nj,\lambda)$ $\cos(nj,\ \mu)$ în timpul vibrațiilor. În cazurile cele mai simple, cosinușii corespunzători sînt funcții numai de unghiurile dintre legături și depind de variațiile lor, adică de coordonatele unghiulare naturale*. Atunci, în cazul unor vibrații de valență pure, derivatele (23.26) și (23.27) depind numai de $\left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$ și $\left(\frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$, iar în cazul unor vibrații de deformație pură numai de $(P^{(n)})_0$ și $(\alpha_j^{(n)})_0$; într-adevăr, în primul caz $\frac{\partial}{\partial \xi_i}\cos(n,\ \lambda) = \frac{\partial}{\partial \xi_i}[\cos(nj,\ \lambda)\cos(nj,\ \mu)] = 0$ și în (23.26) și (23.27) se anulează termenii care conțin $(P^{(n)})_0$ și $(\alpha_j^{(n)})_0$, iar în cel de-al doilea caz $d_{ni} = 0$, adică $\left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial \xi_i}\right)_0 = \left(\frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial \xi_i}\right)_0 = 0$, și în aceste formule se anulează termenii corespunzători.

În cazul moleculei H_2O, (23.26) se reduce la expresiile (vezi (23.21))

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial P_x}{\partial \xi_i}\right)_0 &= -\left[\left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_i}\right)_0 - \left(\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_i}\right)_0\right]\sin\frac{\varphi_0}{2} +\\
&\quad + \left\{P_0\left[\frac{\partial}{\partial \xi_i}\cos(1,\ x)\right]_0 + P_0\left[\frac{\partial}{\partial \xi_i}\cos(2,\ x)\right]_0\right\},\\
\left(\frac{\partial P_y}{\partial \xi_i}\right)_0 &= -\left[\left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_i}\right)_0 + \left(\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_i}\right)_0\right]\cos\frac{\varphi_0}{2} +\\
&\quad + \left\{P_0\left[\frac{\partial}{\partial \xi_i}\cos(1,\ y)\right]_0 + P_0\left[\frac{\partial}{\partial \xi_i}\cos(2,\ y)\right]_0\right\},\\
\left(\frac{\partial P_z}{\partial \xi_i}\right)_0 &= 0,
\end{aligned}\right\} \qquad (23.30)$$

adică derivatele componentelor momentului de dipol depind de P_0 și $\frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_i}$, $\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_i}$. Nu vom scrie sub formă explicită expresiile analoge pentru $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i}\right)_0$; ele vor conține atît α_{10}, α_{20}, α_{30}, cît și $\left(\frac{\partial \alpha_1^{(1)}}{\partial \xi_i}\right)_0$, $\left(\frac{\partial \alpha_2^{(1)}}{\partial \xi_i}\right)_0$, $\left(\frac{\partial \alpha_3^{(1)}}{\partial \xi_i}\right)_0$, $\left(\frac{\partial \alpha_1^{(2)}}{\partial \xi_i}\right)_0$, $\left(\frac{\partial \alpha_2^{(2)}}{\partial \xi_i}\right)_0$, $\left(\frac{\partial \alpha_3^{(2)}}{\partial \xi_i}\right)_0$.

Să analizăm drept exemplu cazul vibrațiilor total simetrice pentru care (vezi § 21.1, p. 772, și § 22.6, p. 801)

$$q^{(1)} = q^{(2)} = q_s = a\,\xi_s,\ \alpha = b\,\xi_s. \qquad (23.31)$$

În conformitate cu (23.28), în acest caz avem

$$\left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_s}\right)_0 = \left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial q^{(1)}}\right)_0 a;\ \left(\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_s}\right)_0 = \left(\frac{\partial P^{(2)}}{\partial q^{(2)}}\right)_0 a, \qquad (23.32)$$

* În cazul general, la luarea în considerare a condiției de egalitate cu zero a momentului cinetic de vibrație (vezi p. 579), acestea depind și de variațiile lungimilor legăturilor.

în virtutea echivalenţei legăturilor

$$\left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial q^{(1)}}\right)_0 = \left(\frac{\partial P^{(2)}}{\partial q^{(2)}}\right)_0 = \left(\frac{\partial P(q)}{\partial q}\right). \tag{23.33}$$

Unghiurile (1, x), (1, y), (2, x), (2, y), care intervin în (23.30), sînt (vezi fig. 23.2)

$$\left.\begin{aligned} (1, x) &= \frac{\pi}{2} + \frac{\varphi_0}{2} + \frac{\alpha}{2}, \\ (2, x) &= \frac{\pi}{2} - \frac{\varphi_0}{2} - \frac{\alpha}{2}, \\ (1, y) &= \pi - \frac{\varphi_0}{2} - \frac{\alpha}{2}, \\ (2, y) &= \pi - \frac{\varphi_0}{2} - \frac{\alpha}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{23.34}$$

Fig. 23.2. – Unghiurile dintre legături şi axe în cazul moleculei de tip XY_2.

În baza relaţiei (23.34) putem calcula derivatele din (23.30). Avem $\left[\frac{\partial}{\partial \xi_s}\cos(1, x)\right]_0 = \left[\frac{\partial}{\partial \alpha}\cos(1, x)\right]_0 \frac{\partial \alpha}{\partial \xi_s} = -b\sin\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\varphi_0}{2}\right)\cdot\frac{1}{2}$ şi, analog, $\left[\frac{\partial}{\partial \xi_s}\cos(2, x)\right]_0 = b\sin\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\varphi_0}{2}\right)\cdot\frac{1}{2}$, $\left[\frac{\partial}{\partial \xi_s}\cos(1, y)\right]_0 = b\sin\left(\pi - \frac{\varphi_0}{2}\right)\cdot\frac{1}{2}$ şi $\left[\frac{\partial}{\partial \xi_s}\cos(2, y)\right]_0 = b\sin\left(\pi - \frac{\varphi_0}{2}\right)\cdot\frac{1}{2}$. În cele din urmă găsim

$$\left(\frac{\partial P_x}{\partial \xi_x}\right)_0 = 0; \left(\frac{\partial P_y}{\partial \xi_s}\right)_0 = -2\left(\frac{\partial P(q)}{\partial q}\right)_0 a\cos\frac{\varphi_0}{2} + P_0 b\sin\frac{\varphi_0}{2}, \left(\frac{\partial P_z}{\partial \xi_s}\right)_0 = 0. \tag{23.35}$$

Menţionăm că în cazul vibraţiilor total simetrice de faţă, pentru care simetria moleculei se conservă, variaţia $\left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \xi_s}\right)\xi_s$ a momentului de dipol are aceeaşi direcţie ca momentul de dipol $\mathbf{P}$ însuşi, direcţie care coincide cu axa de simetrie a moleculei în conformitate cu regulile de selecţie (vezi tabela 22.1, p. 777; drept axă y s-au luat acum axa de simetrie a moleculei C_2). Dimpotrivă, pentru vibraţiile antisimetrice, variaţia $\frac{\partial P}{\partial \xi_a}\xi_a$ a momentului de dipol este perpendiculară pe această axă; într-adevăr, se poate uşor verifica că $\left(\frac{\partial P_y}{\partial \xi_a}\right)_0 = 0$, iar $\left(\frac{\partial P_x}{\partial \xi_a}\right)_0 \neq 0$, în particular pentru variaţiile lungi-

milor legăturilor $q^{(1)} = -q^{(2)} = c\xi_a$ şi $\left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_a}\right)_0 + \left(\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_a}\right)_0 = 0$, iar $\left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_a}\right)_0 - \left(\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_a}\right)_0 = 2c\left(\frac{\partial P(q)}{\partial q}\right)_0 \neq 0$.

Nu este de loc greu să se găsească expresiile explicite pentru $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i}\right)_0$ prin intermediul lui α_{j0} şi $\left(\frac{\delta \alpha_j(q)}{\partial q}\right)_0$, analoge relaţiei (23.35).

Să analizăm acum problema polarizării în spectrele de vibraţie. După cum s-a menţionat la începutul paragrafului, polarizarea depinde de relaţiile dintre valorile diverselor componente ale momentului de dipol sau ale tensorului de polarizabilitate (vezi p. 817) în particular, dacă în virtutea regulilor de selecţie numai una din componente este diferită de zero, atunci dintr-o dată se poate obţine polarizarea radiaţiei, absorbită sau împrăştiată de moleculă cu ocazia tranziţiei date. Trebuie însă avut în vedere că experimental se determină absorbţia sau împrăştierea provocată nu de o singură moleculă, ci de un ansamblu de molecule care se pot orienta în mod diferit în spaţiu. Deosebit de important este cazul obişnuit, realizat la gaze sau în lichide, cînd toate orientările moleculelor sînt la fel de probabile (molecule cu orientare liberă); în cele ce urmează vom trata tocmai acest din urmă caz.

Lăsînd să treacă printr-o substanţă constituită din molecule liber orientate o radiaţie polarizată oricum, absorbţia nu depinde de polarizarea acestei radiaţii. Moleculele orientate în mod diferit absorb în mod diferit, însă absorbţia medie pentru o singură moleculă se obţine aceeaşi, ca urmare a medierii după toate orientările posibile.

De exemplu, dacă în unda electromagnetică incidentă vibraţiile au loc după direcţia axei ζ (fig. 23.3), iar molecula absoarbe vibraţiile orientate după axa z ($(P_x)_{v''v'} = (P_y)_{v''v'} = 0$, $(P_z)_{v''v'} = 0$), intensitatea absorbţiei este proporţională cu $\cos^2(\zeta, z)$. Medierea după toate orientările la fel de probabile ale axei z legate de moleculă dă $\frac{1}{3}\left(\overline{\cos(\zeta, z)} = \frac{1}{3}\right)$, indiferent de alegerea direcţiei axei ζ.

Polarizarea în spectrele infraroşii de absorbţie poate fi observată numai atunci cînd există o orientare preferenţială a moleculelor după anumite direcţii. Dimpotrivă, radiaţia împrăştiată în general este polarizată şi pentru molecule orientate arbitrar, deoarece moleculele, după direcţii diferite, sînt polarizate diferit de către radiaţia incidentă. În cazul efectului Raman de care ne ocupăm, pe baza polarizării radiaţiei împrăştiate se pot trage concluzii importante cu privire la vibraţiile moleculelor; pentru acest motiv vom analiza mai în amănunt polarizarea radiaţiei cu prilejul împrăştierii ei de către molecule.

Să presupunem că radiaţia incidentă se propagă după direcţia axei η, iar observarea se face după direcţia perpendiculară a axei ξ (fig. 23.3). Momentul de dipol, indus de vibraţiile luminoase $\mathcal{E}_{\zeta}^{(\text{in})}$, are în general o altă direcţie şi, pe lîngă componenta P_ζ, au şi componentele P_ξ şi P_η. În radiaţia împrăştiată, în afară de vibraţiile $\mathcal{E}_{\parallel}^{(\text{imp})}$ după direcţia ζ (condiţioante de componenta P_ζ) există vibraţiile $\mathcal{E}_{\perp}^{(\text{imp})}$ după direcţia η (con-

diţionate de componenta P_η; componenta P_ξ nu dă radiaţie după direcţia ξ). Numai în cazul în care molecula sub acţiunea componentei $\mathscr{E}_\xi^{(\text{im})}$ se polarizează după aceeaşi direcţie (ceea ce are loc numai în cazul moleculelor care se polarizează în acelaşi fel după toate direcţiile *), este diferită de

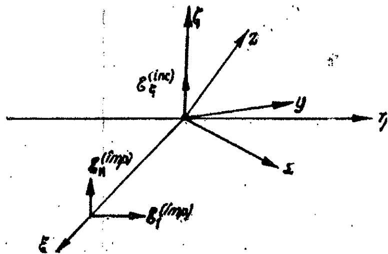


Fig. 23.3. — Absorbţia şi împrăştierea radiaţiei incidente.

zero numai componenta P_ζ şi pentru radiaţia împrăştiată $\mathscr{E}_\parallel^{(\text{imp})} \neq 0$, $\mathscr{E}_\perp^{(\text{imp})} \neq 0$, adică această radiaţie este total polarizată. Pentru $P_\eta \neq 0$ $\mathscr{E}_\perp^{(\text{imp})} \neq 0$ şi se obţine o *depolarizare* a luminii împrăştiate. Raportul dintre intensitatea $I_\perp$ a componentei perpendiculare $(I_\perp \sim (\mathscr{E}_\perp^{(\text{imp})})^2)$ şi intensitatea componentei paralele $(I_\perp \sim (\mathscr{E}_\parallel^{(\text{imp})})^2)$ poartă denumirea de *grad de depolarizare* al radiaţiei împrăştiate:

$$\rho = \frac{I_\perp}{I_\parallel}. \tag{23.36}$$

Vibraţiile luminoase $\mathscr{E}_\xi^{(\text{inc})}$ care se efectuează după axa ξ induc în general un moment de dipol pentru care nu numai $P_\eta \neq 0$, dar şi $P_\eta \neq 0$, $P_\zeta \neq 0$, şi de aceea împrăştierea se produce şi după direcţia ξ cu $\mathscr{E}_\perp^{(\text{imp})} \neq 0$ şi $\mathscr{E}_\parallel^{(\text{imp})} \neq 0$ (pentru $P_\eta = P_\zeta = 0$, $P_\xi \neq 0$ nu avem împrăştiere după direcţia ξ).

Dacă legăm solidar de moleculă axele mobile x', y', z', orientate într-un anumit mod faţă de axele fixe ξ, η, ζ, atunci se obţine şi o anumită relaţie între intensităţile $I\perp$ şi $I\parallel$, care depinde de componentele tensorului de polarizabilitate al moleculei şi de unghiul dintre axele x', y', z' şi ξ, η, ζ. Pentru moleculele care se pot orienta liber se poate efectua medierea după toate valorile posibile ale acestor unghiuri, considerînd că toate orientările axelor x', y', z' sînt la fel de probabile (vezi [55], vol. 2, p. 48). Ca urmare a unei asemenea medieri, valoarea ρ a gradului de depolarizare se exprimă prin componentele tensorului de polarizabilitate. ρ depinde de aceste componente însă nu de fiecare în parte, ci de anumite combinaţii ale acestora,

* Pentru care $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$, adică elipsoidul de polarizabilitate se reduce la o sferă, vezi p. 593 şi 630.

şi anume de *urma* b şi de *anizotropia* g a tensorului de polarizabilitate. Urma tensorului este egală cu suma elementelor lui diagonale

$$b = \alpha_{x'x'} + \alpha_{y'y'} + \alpha_{z'z'}, \tag{23.37}$$

iar anizotropia este de forma

$$g = \sqrt{\frac{1}{2}\left[(\alpha_{x'x'} - \alpha_{y'y'})^2 + (\alpha_{y'y'} - \alpha_{z'z'})^2 + (\alpha_{z'z'} - \alpha_{x'x'})^2\right] + 3\alpha^2_{x'y'} + 3\alpha^2_{y'z'} + 3\alpha^2_{z'x'}}. \tag{23.38}$$

În sistemul axelor principale obţinem

$$b = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z; \quad g = \sqrt{\frac{1}{2}\left[(\alpha_x - \alpha_y)^2 + (\alpha_y - \alpha_z)^2 + (\alpha_z - \alpha_x)^2\right]}. \tag{23.39}$$

Urma tensorului α caracterizează polarizabilitatea medie a moleculei de-a lungul axelor principale $\left(b = 3\frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3}\right)$, iar anizotropia diferenţele polarizabilităţilor după diverse direcţii. Dacă polarizabilitatea moleculei este aceeaşi după toate direcţiile, $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$, adică molecula este *izotropă*, atunci $b = 3\alpha$, iar $g = 0$.

Mărimile b şi g constituie invarianţi ai tensorului, care nu depind de alegerea axelor mobile. Într-un sistem oarecare de axe x', y', z', drept invarianţi ai oricărui tensor sînt urma lui $\sum \alpha_{\lambda\lambda}$ şi suma pătratelor elementelor sale $\sum_{\lambda\mu} \alpha^2_{\lambda\mu}$ $(\lambda, \mu = x', y', z')$. De aceea apare ca invariant şi expresia $\frac{1}{2}\left[3\sum_{\lambda\mu}\alpha^2_{\lambda\mu} - \left(\sum_\lambda \alpha_{\lambda\lambda}\right)^2\right]$, care, în cazul unui tensor simetric, se reduce, aşa cum se poate arăta uşor, la g^2. În felul acesta, gradul de depolarizare se exprimă prin invarianţii tensorului (cum şi trebuie de altfel), deoarece el nu trebuie să depindă de alegerea orientării axelor sistemului de coordonate, solidar legat cu molecula.

Pentru o radiaţie incidentă nepolarizată, gradul de depolarizare al radiaţiei observate după o direcţie perpendiculară se constată a fi

$$\rho = \frac{6g^2}{5b^2 + 7g^2}. \tag{23.40}$$

Evident că această expresie se anulează pentru $g = 0$ (în acest caz $P_\zeta = \alpha\mathscr{E}_\zeta^{(\text{inc})}$, $P_\xi = \alpha\mathscr{E}_\xi^{(\text{inc})}$, $P_\eta = 0$, momentul indus se găseşte în planul $\xi\zeta$ şi $\mathscr{E}_\perp^{(\text{imp})} = 0$) şi este cu atît mai mare, cu cît anizotropia este mai mare faţă de urmă; pentru $b = 0$, $\rho = \frac{6}{7}$. Expresia (23.40) reprezintă o formulă fundamentală care determină depolarizarea radiaţiei împrăştiate.

În cazul radiaţiei incidente polarizate liniar ($\mathscr{E}_\zeta^{(\text{inc})} \neq 0$, $\mathscr{E}_\xi^{(\text{inc})} = 0$), în locul lui (23.40) se obţine expresia

$$\rho_p = \frac{3g^2}{5b^2 + 4g^2} = \frac{\rho}{2 - \rho}. \tag{23.41}$$

Formula (23.40) este valabilă atît pentru împrăștierea Rayleigh, cît și pentru efectul Raman. Pentru împrăștierea Rayleigh trebuie luată urma și anizotropia tensorului de polarizabilitate a moleculei în starea dată, iar pentru efectul Raman urma și anizotropia tensorului de polarizabilitate al tranziției (23.13). În cazul frecvențelor fundamentale, în spectrul Raman urma și anizotropia tensorului de polarizabilitate al tranziției (23.13) sînt proporționale cu urma și anizotropia tensorului (23.15) și sînt aplicabile formulele (23.37), (23.38) și (23.40) dacă în ultimele, pentru frecvența fundamentală ν_i, $\alpha_{\lambda\eta}$ se înlocuiește prin $\left(\frac{\partial\alpha_{\lambda\eta}}{\partial\xi_i}\right)_0$.

Acest rezultat se obține cu ușurință din dezvoltarea (23.6). Componentele tensorului de polarizabilitate al tranziției care determină efectul Raman pentru tranzițiile 0—1 $(v_i = 0 \to v_i = 1,\ v_j = 0$ pentru $j \neq i)$ reprezintă elementele de matrice

$$(0,\ 0, \ldots, 0, \ldots, 0 \mid \alpha_{\lambda\eta} \mid 0,\ 0, \ldots, 1, \ldots, 0) =$$
$$= \left(0, 0, \ldots, 0, \ldots, 0 \,\middle|\, (\alpha_{\lambda\eta})_0 + \sum_j \left(\frac{\partial\alpha_{\lambda\eta}}{\partial\xi_j}\right)_0 \xi_j + \ldots \,\middle|\, 0,\ 0, \ldots, 1, \ldots, 0\right);$$

pentru vibrațiile armonice este diferit de zero numai elementul de matrice $(0 \mid \xi_i \mid 1)$, același pentru toate componentele tensorului de polarizabilitate și egal, în conformitate cu (20.50), cu amplitudinea de zero Q_{0i} a vibrației normale a i-a. Prin urmare,

$$(\alpha_{\lambda\mu})_{01} = \left(\frac{\partial\alpha_{\lambda\mu}}{\partial\xi_i}\right)_0 = Q_{0i} = \alpha'_{\lambda\mu} Q_{0i}, \tag{23.42}$$

iar urma și anizotropia tensorului (23.13) sînt de forma *

$$b_{v'v''} = (\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz})\, Q_{0i} = b' Q_{0i}, \tag{23.43}$$

$$g_{v'v''} = Q_{0i} \sqrt{\frac{1}{2}\left[(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2\right] + 3\alpha'^2_{xy} + 3\alpha'^2_{yz} + 3\alpha'^2_{zx}} = g' Q_{0i}, \tag{23.44}$$

unde semnul prim indică derivarea în raport cu ξ_i, iar prin b' și g' s-au notat urma și anizotropia tensorului (23.15). Gradul de depolarizare este

$$\rho = \frac{6g^2}{5b^2 + 7g^2} = \frac{6g' Q_{0i}^2}{5b'^2 Q_{0i}^2 + 7g'^2 Q_{0i}^2} = \frac{6g'^2}{5b'^2 + 7g'^2}. \tag{23.45}$$

Pentru gradul de depolarizare a frecvențelor fundamentale sînt valabile anumite reguli importante stabilite de către Placzek [60]:

1. Pentru vibrațiile parțial simetrice

$$\rho = \frac{6}{7}. \tag{23.46}$$

* Drept axe principale se pot lua axele x, y, z, pentru care $(\alpha_{xx})_0 = \alpha_x$, $(\alpha_{yy})_0 = \alpha_y$, $(\alpha_{zz})_0 = \alpha_z$, $(\alpha_{xy})_0 = (\alpha_{yz})_0 = (\alpha_{zx})_0 = 0$. În general vorbind, $\alpha'_{\lambda\eta} = \left(\frac{\partial\alpha_{\lambda\mu}}{\partial\xi_i}\right)_0$ este diferit de zero atît pentru $\lambda = \mu$, cît și pentru $\lambda \neq \mu$.

2. Pentru vibrațiile total simetrice ale moleculelor, care aparțin grupurilor de simetrie înaltă (grupurilor cubice),

$$\rho = 0. \tag{23.47}$$

3. Pentru vibrațiile total simetrice ale moleculelor care aparțin grupurilor de simetrie medie și joasă,

$$0 < \rho < \frac{6}{7}. \tag{23.48}$$

Aceste reguli reprezintă o consecință a faptului că pentru vibrațiile parțial-simetrice urma b a tensorului de polarizabilitate se anulează, iar pentru vibrațiile total simetrice ea este diferită de zero și, afară de aceasta, pentru moleculele ce se bucură de simetrie cubică, pentru vibrațiile total simetrice, anizotropia tensorului de polarizabilitate este nulă. Pentru $b = 0$ $\rho = \frac{6}{7}$, pentru $g = 0$ $\rho = 0$, pentru $b \neq 0$ și $g \neq 0$ $0 < \rho < \frac{6}{7}$.

Egalitatea cu zero a urmei în cazul vibrațiilor parțial simetrice se poate ușor demonstra dacă se pornește de la expresiile (17.139). Pentru tensorul de polarizabilitate al tranziției, $\alpha_{v'v''}$, urma este

$$b = b_{v'v''} = (\alpha_{xx})_{v''v'} + (\alpha_{yy})_{v''v'} + (\alpha_{zz})_{v''v'} = (v'' \mid \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz} \mid v') =$$
$$= \int \psi^*_{v''} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})\, \psi_{v'}\, d\xi. \tag{23.49}$$

Urma tensorului α este invariantă față de toate operațiile de simetrie și b este diferit de zero dacă funcțiile $\psi_{v''}$ și $\psi_{v'}$ se bucură de aceeași simetrie (se transformă în conformitate cu aceeași reprezentare nereductibilă); dat fiind că pentru frecvențele fundamentale $\psi_{v''} = \psi_{0,0,\ldots,0}$ aparține tipului total simetric, aceluiași tip trebuie să aparțină și funcția de undă $\psi_{v'} = \psi_{0,0,\ldots,1,\ldots,0}$. Pentru vibrațiile parțial simetrice, urma b se transformă ca $\psi_{0,0,\ldots,1,\ldots,0}$, adică ca ξ_i, și, prin urmare, trebuie să fie nulă.

În cazul moleculelor care se bucură de o simetrie cubică, pentru configurația de echilibru $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$ (vezi tabela 18.1, p. 628); în cazul vibrațiilor total simetrice, simetria se păstrează și această condiție se respectă ca și înainte, așa că $g = 0$.

Pentru gradul de depolarizare, în afară de regulile (23.46) — (23.48) există o regulă aproximativă, care este satisfăcută în cazul valabilității schemei de aditivitate (vezi [55], vol. 2, p. 101). În cazul vibrațiilor de deformație total simetrice, ca și în cazul vibrațiilor parțial simetrice,

$$\rho = \frac{6}{7}. \tag{23.50}$$

Într-adevăr, în cazul vibrațiilor de deformație pură, urma b a tensorului $\left(\frac{\partial\alpha_{\lambda\mu}}{\partial\xi_i}\right)_0$, determinată de expresiile (23.43) și (23.27), se reduce la

$$b' = \sum_\lambda \left(\frac{\partial\alpha_{\lambda\lambda}}{\partial\xi_i}\right)_0 = \sum_{\lambda nj} \left(\alpha_j^{(n)}\right)_0 \frac{\partial}{\partial\xi_i}[\cos^2(nj, \lambda)] = \sum_{nj} \left(\alpha_j^{(n)}\right)_0 \frac{\partial}{\partial\xi_i}\left[\sum_\lambda \cos^2(nj, \lambda)\right] = 0. \tag{23.51}$$

În afara regulii (23.50) se pot obține regulile aproximative pentru gradele de depolarizare ale vibrațiilor de valență total simetrice la care participă numai o singură legătură sau cîteva legături echivalente (vezi [55], vol. 2, p. 103 și 111); limita superioară a lui ρ pentru asemenea vibrații este 1/2.

Aplicarea schemei de aditivitate permite să se calculeze pentru cazurile concrete gradele de depolarizare ale vibrațiilor total simetrice. Invers, datele pentru depolarizările liniilor Raman pot fi utilizate alături de datele privind intensitățile pentru determinarea valorilor derivatelor $\left(\frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$ pentru diverse legături.

În încheierea acestui paragraf ne vom opri asupra problemei fundamentării din punctul de vedere al mecanicii cuantice a dezvoltărilor (23.5) și (23.6), pe care le-am utilizat cu ocazia tratării regulilor de selecție, a intensităților și polarizărilor în spectrele de vibrație.

Pentru spectrele infraroșii de vibrație condiționate de tranzițiile de dipol, această problemă se rezolvă pe baza formulei (17.101). În conformitate cu această formulă, cu ocazia medierii momentului de dipol al moleculei (care depinde de coordonatele electronice și de vibrație) cu ajutorul coordonatelor electronice se poate obține momentul de dipol al moleculei în starea electronică dată ca o funcție numai de coordonate de vibrație. Introducînd drept coordonate de vibrație ρ coordonatele normale ξ, obținem pentru componenta momentului de dipol după axa λ ($\lambda = x, y, z$)

$$\overline{P}_\lambda = (P_{nn}(\xi)\lambda) = \int |\psi_{el}(x, \xi)|^2 P_\lambda(x, \xi)\, dx = P_\lambda(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_r). \tag{23.52}$$

Mărimea $P_\lambda(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_r)$ se poate descompune după coordonatele normale, în conformitate cu (23.5). Medierea în continuare a lui (23.5) după coordonatele de vibrație, în conformitate cu (17.102) și ținînd seama de faptul că $(v''|(P_\lambda)_0|v') = 0$ (pentru $v' \neq v''$), dă

$$(P_\lambda)_{v''v'} = (v''|P_\lambda|v') = \int \psi^*_{v''}(\xi)\, P_\lambda(\xi)\, \psi_{v'}(\xi)\, d\xi =$$

$$= \sum_i \left(\frac{\partial P_\lambda}{\partial \xi_i}\right)_0 (v''|\xi_i|v') + \sum_{ij}\left(\frac{\partial^2 P_\lambda}{\partial \xi_i\, \partial \xi_j}\right)_0 (v''|\xi_i\, \xi_j|v') + \ldots \tag{23.53}$$

În conformitate cu această formulă se determină elementele de matrice ale momentului de dipol pentru tranzițiile de vibrație în domeniul infraroșu al spectrului.

Mai complicat stau lucrurile pentru spectrele Raman de vibrație. Așa cum s-a menționat în § 17.7 (p. 594), în mecanica cuantică polarizabilitatea $\alpha_{\lambda\mu}$ nu poate fi definită pur și simplu ca o valoare medie a funcției clasice de coordonate. Conform teoriei mecanicii cuantice a împrăștierii (a cărei fundamentare riguroasă este dată de electrodinamica cuantică), în cazul împrăștierii Rayleigh, componentele tensorului de polarizabilitate $\alpha_{\lambda\mu}$ (care determină legătura dintre componentele $P_\lambda^{(\mathrm{inc})}$ ale momentului de dipol indus și componentele $\mathscr{E}_\mu$ ale intensității cîmpului undei electromagnetice incidente, vezi (17.130)) pentru o anumită stare cuantică E_k a sistemului difuzant sînt de forma (vezi [130] și [55], vol. 2, p. 28)

$$(\alpha_{\lambda\mu})_{kk} = \frac{1}{h}\sum_i \left\{\frac{(P_\lambda)_{ik}(P_\mu)_{ki}}{\nu_{ik} - \nu} + \frac{(P_\lambda)^*_{ik}(P_\mu)^*_{ki}}{\nu_{ik} + \nu}\right\}, \tag{23.54}$$

unde sumarea se face după stările cuantice intermediare E_i ($E_i \neq E_k$). Aici ν este frecvența undei incidente și a celei împrăștiate, iar

$$(P_\lambda)_{ik} = \int \psi_i^*\, P_\lambda\, \psi_k\, d\tau \tag{23.55}$$

sînt elementele de matrice ale momentului de dipol al sistemului împrăștietor, elemente care corespund tranzițiilor cu frecvențele $\nu_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h}$ dintre stările E_k și E_i. Tranzițiile vir-

tuale din starea E_k în stările intermediare E_i și invers (fig. 23.4 *a*) determină $(\alpha_{\lambda\eta})_{kk}$ și, prin urmare, intensitatea împrăștierii. Împrăștierea este condiționată de interacțiunea undei electromagnetice incidente cu electronii sistemului împrăștietor și tranzițiile virtuale reprezintă tranziții electronice dintre starea electronică de vibrație considerată $n''v''$ și stările electronice de vibrație excitate $n'v'$ ($n' \neq n''$). Pentru cazul împrăștierii luminii de către o moleculă aflată

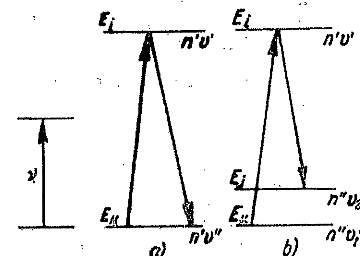


Fig. 23.4. — Tranziții virtuale în stări intermediare: *a* — în cazul împrăștierii Rayleigh; *b* — în cazul efectului Raman.

în starea de vibrație de zero ($v'' = 0$), (23.54) se poate scrie sub forma

$$(\alpha_{\lambda\eta})^{0\;0}_{n''n''} = \frac{1}{h}\sum_{n'v'}\left\{\frac{(P_\lambda)^{v'0}_{n'n''}(P_\mu)^{0\;v'}_{n''n'}}{\nu^{v'0}_{n'n''} - \nu} + \frac{(P_\lambda)^{v'0*}_{n'n''}(P_\mu)^{0\;v'*}_{n''n'}}{\nu^{v'0}_{n'n''} + \nu}\right\}, \tag{23.56}$$

în care sumarea se face după toate stările electronice de vibrație intermediare $n'v'$ ($n' \neq n''$). Indicii de jos dau numerele cuantice electronice, iar cei de sus numerele cuantice de vibrație.

Pentru efectul Raman, corespunzător tranziției din starea inițială E_k în starea finală E_j, componentele tensorului de polarizabilitate al tranziției sînt de forma

$$(\alpha_{\lambda\eta})_{kj} = \frac{1}{h}\sum_i\left\{\frac{(P_\lambda)_{ik}(P_\mu)_{ji}}{\nu_{ik} - \nu} + \frac{(P_\lambda)^*_{ij}(P_\mu)^*_{ki}}{\nu_{ij} + \nu}\right\}, \tag{23.57}$$

unde, de asemenea, sumarea se face după stările intermediare, iar tranzițiile virtuale se fac din starea E_k în starea E_i și, invers, în starea E_j (fig. 23,4 *b*). Pentru tranziția de vibrație din starea $n''v_1''$, în starea $n''v_2''$, avem tranzițiile virtuale $n''v_1'' \to n'v'$ și $n'v' \to n''v_2''$. Expresiile corespunzătoare pentru componentele tensorului de polarizabilitate al tranziției care se obțin din (23.57) sînt

$$(\alpha_{\lambda\mu})^{v_1''\;v_2''}_{n''n''} = \frac{1}{h}\sum_{n'v'}\left\{\frac{(P_\lambda)^{v'v_1''}_{n'n''}(P_\mu)^{v_2''\;v'*}_{n''\;n'}}{\nu^{v'v_1''}_{n'n''} - \nu} + \frac{(P_\lambda)^{v'v_2''*}_{n'n''}(P_\mu)^{v_1''\;v'*}_{n''n'}}{\nu^{v'v_2''}_{n'n''} + \nu}\right\}. \tag{23.58}$$

Pentru cazul particular al frecvențelor fundamentale ($v_1'' = 0$, $v_2'' = 1$, tranziția 0—1), aceasta dă

$$(\alpha_{\lambda\eta})^{0\;1}_{n''n''} = \frac{1}{h}\sum_{n'v'}\left\{\frac{(P_\lambda)^{v'0}_{n'n''}(P_\mu)^{1\;v'}_{n''n'}}{\nu^{v'0}_{n'n''} - \nu} + \frac{(P_\lambda)^{v'1*}_{n'n''}(P_\mu)^{0\;v''*}_{n''n'}}{\nu^{v'0}_{n'n''} + \nu}\right\}. \tag{23.59}$$

Expresia (23.59) este analogă cu (23.56).

Formula (23.58) nu poate fi prezentată într-o formă riguros analogă cu (23.53). Totuși, aceasta se poate face aproximativ, utilizînd anumite ipoteze raționale, așa cum s-a arătat mai înainte, pentru cazul cel mai simplu al tranzițiilor 0—1 din molecula biatomică (vezi [321] și [55],

vol. 2, p. 38). Cu acest prilej, mărimea $(\alpha_{\lambda\mu})^{00}_{n''n''}$, determinată de formula (23.56), apare sub forma unei valori medii, în starea de vibrație $v''=0$, a mărimii $(\alpha_{\lambda\mu})_{n''n''}=\alpha_{\lambda\mu}(\xi)$ în starea electronică dată. Mărimea $(\alpha_{\lambda\mu})^{01}_{n''n''}$, dată de formula (23.59), se exprimă de asemenea prin $(\alpha_{\lambda\mu})_{n''n''}=\alpha_{\lambda\mu}(\xi)$,

$$(\alpha_{\lambda\mu})^{0\ 1}_{n''n''}=\left(\frac{\partial\,[\alpha_{\lambda\mu}(\xi)]}{\partial\xi}\right)_{\xi=0}(0\,|\,\xi\,|\,1), \tag{23.60}$$

ceea ce corespunde dezvoltării

$$(\alpha_{\lambda\mu})_{n''n''}=\alpha_{\lambda\mu}(\xi)=\alpha_{\lambda\mu}(0)+\left(\frac{\partial\alpha_{\lambda\mu}(\xi)}{\partial\xi}\right)_0\xi+\dots \tag{23.61}$$

Generalizarea lui (23.61) este dezvoltarea (23.6), fapt care fundamentează valabilitatea aproximativă a ultimei.

§ 23.3. SPECTRELE DE VIBRAȚIE ALE CELOR MAI SIMPLE MOLECULE POLIATOMICE

Cele mai simple molecule poliatomice, formate dintr-un număr mic de atomi, prezintă, ca urmare a numărului mic de grade de libertate de vibrație, spectre de vibrație relativ simple. Cele mai intense frecvențe din spectrele infraroșii și cele Raman sînt frecvențele fundamentale ale vibrațiilor (vezi mai sus, § 23.1, p. 807), al căror număr, pentru moleculele mai puțin simetrice, este egal cu numărul gradelor de libertate, iar pentru molecule cu o simetrie mai pronunțată este mai mic decît acesta.

Vom analiza în paragraful de față unele exemple de spectre de vibrație ale celor mai simple molecule poliatomice.

Tipică pentru moleculele triatomice este existența a trei frecvențe fundamentale: două de valență și una de deformație. În cazul moleculelor liniare, ultima este dublu degenerată. În afară de vibrațiile fundamentale sînt posibile, evident, armonicele și frecvențele de intercombinație.

Pentru molecula triatomică simetrică liniară XY_2 (fig. 23.5 *a*) cu simetria $D_{\infty h}$, toate cele trei vibrații fundamentale prezintă simetrii diferite: avem astfel vibrația de valență simetrică de tip A_{1g}, vibrația de valență antisimetrică de tip A_{1u} și vibrația de deformație de tip E_{1u}. În conformitate cu tabela 22.9 (p. 794) și în conformitate cu interdicția alternativă (p. 810), prima dintre ele este activă în spectrul Raman, iar a doua și a treia în spectrul infraroșu. Drept exemplu vom analiza spectrul moleculei CO_2.

În spectrul infraroșu al moleculei CO_2 se observă două bande foarte intense la 2 349,3 cm^{-1} și 667,3 cm^{-1}*, corespunzătoare vibrațiilor fundamentale impare A_{1u} și E_{1u} și notate de obicei (0, 0, 1) și (0, 1, 0)**. În spectrul Raman se observă linia intensă dublă 1 285,5 cm^{-1}, 1 388,3 cm^{-1}, corespunzătoare vibrațiilor pare A_{1g}. Existența a două linii în loc de una

* Sînt date valorile liniilor de zero, obținute în urma analizei structurii de rotație a bandelor.

** Pentru vibrațiile A_{1g}, E_{1u} și A_{1u} se obișnuiește să se noteze numerele cuantice de vibrație cu v_1, v_2 și v_3.

reprezintă rezultatul *rezonanței Fermi*, destul de caracteristice pentru nivelele de vibrație, rezonanță care se obține atunci cînd două nivele de vibrație diferite au (dacă nu se ține seama de influența reciprocă a vibrațiilor respective) aceeași sau aproape aceeași energie, adică atunci cînd are loc dege-

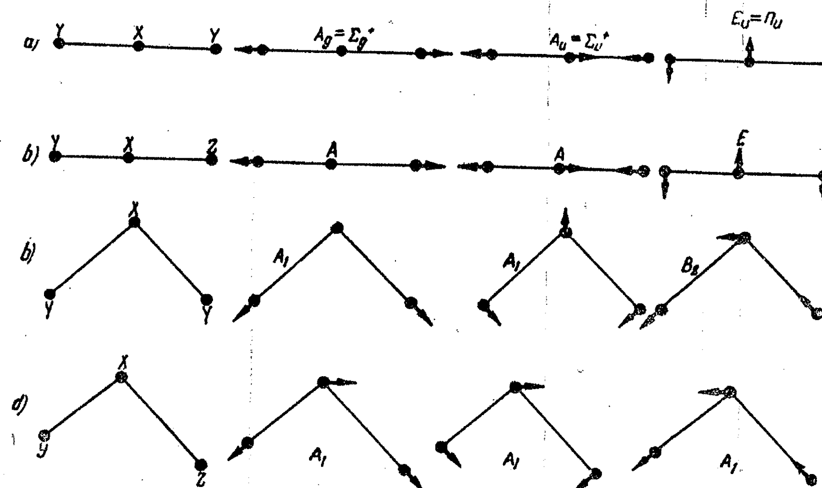


Fig. 23.5. — Vibrațiile moleculelor triatomice: *a* — vibrațiile unei molecule liniare de tip XY_2; *b* — vibrațiile unei molecule liniare de tip XYZ; *c* — vibrațiile unei molecule neliniare de tip XY_2; *d* — vibrațiile unei molecule neliniare de tip XYZ.

nerarea accidentală. Ca urmare a influenței reciproce dintre vibrații — „perturbarea" nivelelor de vibrație — degenerarea se ridică și are loc despicarea nivelului degenerat, despicare cu atît mai pronunțată cu cît interacțiunea este mai puternică. În cazul de față, frecvența fundamentală ν_1 a vibrației de valență simetrice (1, 0, 0) este aproape riguros egală cu frecvența $2\nu_2$ a primei armonice a vibrației de deformație (0, 2, 0). Conform calculului efectuat de către Dennison [318], frecvențele de zero sînt $\nu_1 = 1\,351{,}2$ cm^{-1} și $\nu_2 = 672{,}2$ cm^{-1} (adică $2\nu_2 = 1\,344{,}4$ $cm^{-1} \approx \nu_1$) și pozițiile nivelelor (1, 0, 0) și (0, 2, 0), calculate pe baza lor cu luarea în considerare a anarmonicității vibrațiilor, diferă numai cu 16,7 cm^{-1} *. Ca urmare a interacțiunii vibrațiilor ν_1 și $2\nu_2$, distanța dintre nivele crește pînă la 1 388,3 — 1 285,5 = 102,8 cm^{-1} și în locul frecvenței fundamentale intense ν_1 și al armonicei

* Acest calcul se efectuează în baza formulei (22.73), în care trebuie luat $v_1 = 1$, $v_2 = 0$, $v_3 = 0$ și $v_1 = 0$, $v_2 = 2$, $v_3 = 0$. Pentru $v_2 = 0$ $l = 0$ și pentru $v_2 = 2$ $l = 0{,}2$ (vezi (22.72)), însă vibrațiile cu l diferiți nu interacționează și trebuie luat pentru ambele nivele $l = 0$. Valoarea lui l se notează cu indice superior la v_2; în cazul de față avem nivelele $(1, 0^0, 0)$ și $(0, 2^0, 0)$, $(0, 2^2, 0)$.

puțin intense $2\nu_2$ se obțin două frecvențe intense, dintre care fiecare corespunde suprapunerii ambelor vibrații. Deși rezonanța Fermi este rezultatul degenerării accidentale, ea se întîlnește totuși destul de des, mai ales la molecule complexe; din cauza numărului mare al diverselor armonice și frecvențe de intercombinație, probabilitatea coincidențelor accidentale dintre nivelele de vibrație este destul de mare. Trebuie menționat că rezonanța Fermi poate avea loc numai pentru nivelele de vibrație cu aceeași simetrie. În cazul tratat, vibrațiile ν_1 și $2\nu_2$ au simetria A_{1g} *.

Explicarea despicării frecvenței simetrice pentru molecula CO_2 a fost dată în 1931 de către Fermi [317], care a analizat pentru prima oară perturbările reciproce dintre nivelele de vibrație de un tip dat. Aici avem un caz particular al efectului general de perturbare al nivelelor (vezi p. 354). Formula generală din mecanica cuantică pentru perturbarea reciprocă a două nivele apropiate se poate deduce cu ușurință dacă neglijăm interacțiunile lor cu toate celelalte nivele. Dacă în aproximația de ordin zero există două soluții $\psi_1^{(0)}$ și $\psi_2^{(0)}$ care satisfac ecuațiile

$$\hat{H}_0\,\psi_1^{(0)} = E_1^{(0)}\,\psi_1^{(0)}, \quad \hat{H}_0\,\psi_2^{(0)} = E_2^{(0)}\,\psi_2^{(0)} \tag{23.62}$$

și corespund nivelelor $E_1^{(0)}$ și $E_2^{(0)}$ cu o diferență de energie $\delta = E_2^{(0)} - E_1^{(0)} \geqslant 0$, atunci, la luarea în considerare a operatorului energiei de perturbare $\hat{V}$, soluția ecuației

$$\hat{H}\psi = \hat{H}_0\,\psi + \hat{V}\psi = E\psi \tag{23.63}$$

trebuie să fie de forma

$$\psi = c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)}. \tag{23.64}$$

Introducînd (23.64) în (23.63) și înmulțind ecuația obținută succesiv cu $\psi_1^{(0)*}$ și $\psi_2^{(0)*}$, obținem

$$\left.\begin{aligned} &\int \psi_1^{(0)*}(\hat{H}_0 + \hat{V})\,(c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)})\,d\tau = c_1\,(E_1^{(0)} + V_{11}) + c_2V_{12} = c_1E, \\ &\int \psi_2^{(0)*}(\hat{H}_0 + \hat{V})\,(c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)})\,d\tau = c_1V_{21} + c_2\,(E_2^{(0)} + V_{22}) = c_2E. \end{aligned}\right\} \tag{23.65}$$

În felul acesta, pentru determinarea coeficienților c_1 și c_2 avem sistemul de două ecuații omogene

$$\left.\begin{aligned} (E_1^{(0)} + V_{11} - E)\,c_1 + V_{12}\,c_2 &= 0, \\ V_{21}c_1 + (E_2^{(0)} + V_{22} - E)\,c_2 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{23.66}$$

a cărui condiție de compatibilitate este egalitatea cu zero a determinantului

$$\begin{vmatrix} E_1^{(0)} + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2^{(0)} + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \tag{23.67}$$

Dezvoltînd pe (23.67) și rezolvînd ecuația de gradul al doilea ce se obține (vezi (21.83) — (21.86)), găsim (pentru $V_{11} = V_{22} = 0$)

$$E = \frac{E_1^{(0)} + E_2^{(0)}}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + 4\,|V_{12}|^2}, \tag{23.68}$$

* Această simetrie se obține pentru nivelul (0, 2°, 0) cu $l = 0$. Pentru nivelul (0, 2², 0) cu $l = 2$ se obține simetria E_{2g} (Δ_g).

unde s-a ținut seama de faptul că $V_{12} = \int \psi_1^*\hat{V}\,\psi_2 d\tau = V_{21}^* = \int \psi_2\,\hat{V}\,\psi_1^*\,d\tau$ și de aceea $V_{12}\,V_{21} = |\,V_{12}|^2$.

În figura 23.6 este arătată dependența pozițiilor nivelelor de raportul $\delta/|\,V_{12}|$. În particular, pentru $\delta = 0$ (rezonanța riguroasă) distanța dintre nivele este $2|\,V_{12}|$.

În cazul moleculei CO_2, $\delta = 16{,}7\ \text{cm}^{-1}$; admițînd că distanța dintre nivele $\sqrt{16{,}7^2 + 4\,|\,V_{12}|^2}$ este egală cu valoarea observată experimental 102,8 cm^{-1}, găsim constanta de interacțiune $|\,V_{12}| = 50{,}5\ \text{cm}^{-1}$, adică ea este aproximativ de trei ori mai mare decît distanța dintre nivele.

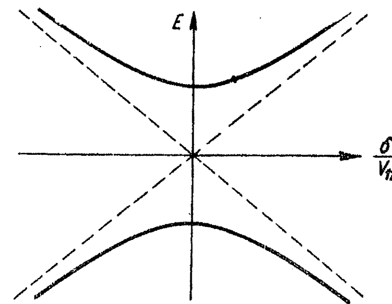


Fig. 23.6. — Dependența poziției nivelelor de raportul dintre distanța lor inițială și energia de perturbare.

În afară de bandele foarte intense discutate mai sus, în cazul moleculei CO_2 se observă un număr apreciabil de bande mai puțin intense în efect Raman și mai ales în absorbția în infraroșu. Aceste bande corespund excitării armonicelor și frecvențelor de intercombinație. Frecvențele tuturor bandelor observate pot fi descrise foarte bine, cu o precizie pînă la cîțiva cm^{-1}, cu ajutorul formulei de tip (21.124), conform căreia energia de vibrație conține termeni liniari și pătratici în raport cu numerele cuantice v_1, v_2 și v_3.

Pentru CO_2, în conformitate cu existența vibrației dublu degenerate, trebuie aplicată formula (22.73), care diferă de (21.124) prin termenul suplimentar $g_{22}l^2$, care depinde de momentul cinetic de vibrație, cum și de faptul că în locul lui $\left(v_2 + \frac{1}{2}\right)$ intervine $(v_2 + 1)$. După Dennison, sub formă numerică, această formulă este de forma (în cm^{-1})

$$\begin{aligned} E_{v_1v_2v_3l} = {} & 1\,351{,}2\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) + 672{,}2\,(v_2 + 1) + 2\,394{,}4\,(v_3 + 1) - \\ & - 0{,}3\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)^2 - 1{,}3\,(v_2 + 1)^2 - 12{,}5\left(v_3 + \frac{1}{2}\right)^2 + 5{,}7\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)(v_2 + 1) - \\ & - 21{,}9\left(v_1 + \frac{1}{2}\right)\left(v_3 + \frac{1}{2}\right) - 11{,}0\,(v_2 + 1)\left(v_3 + \frac{1}{2}\right) + 1{,}7\,g_{22}l^2. \end{aligned} \tag{23.69}$$

Valoarea dată mai înainte $\delta = 16{,}7\ \text{cm}^{-1}$ pentru bandele (1, 0, 0) și (0, 2⁰, 0) a fost calculată cu ajutorul formulei (23.69).

53 — c. 168

Este interesant de menționat că bandele de vibrație foarte puțin intense ale moleculei CO_2, situate în domeniul infraroșului apropiat, au fost descoperite în spectrul de absorbție al atmosferei planetei Venus. Ele corespund tranzițiilor de pe nivelul de zero pe nivelele (0, 0, 5), (0, 2^0, 5) și (1, 0^0, 5). Menționăm de asemenea că în afara bandelor cu nivel inițial zero au fost descoperite bande avînd drept nivele inițiale (0, 1^1, 0), (0, 2^0, 0), (0, 2^2, 0) și (1, 0, 0).

Așa cum ne puteam aștepta, în baza interdicției alternative, în spectrul infraroșu se observă tranziții între nivele cu paritate diferită ($\Delta v_2 + \Delta v_3$ — impar), iar în spectrul Raman între nivele cu aceeași paritate ($\Delta v_2 + \Delta v_3$ — par); sînt pare nivelele pentru care suma $v_2 + v_3$ este pară, impare nivelele pentru care suma $v_2 + v_3$ este impară (vezi nota de la p. 811 și 813).

Pentru molecula triatomică nesimetrică liniară XYZ (fig. 23.5 *b*) avînd simetria $C_{\infty v}$, ambele vibrații de valență ν_1 și ν_3 aparțin tipului total simetric A_1, iar cea de deformație ν_2 tipului E. Toate vibrațiile sînt active în absorbția în infraroșu, iar în efect Raman sînt active numai vibrațiile de tipul A_1 (ν_1 și ν_3)*. Drept exemplu poate servi molecula liniară nesimetrică N_2O, care are structura N—N—O; pentru această moleculă se observă în spectrul infraroșu și Raman frecvențele $\nu_1 = 1\,285{,}5$ cm^{-1} și $\nu_3 = 2\,223{,}5$ cm^{-1} și numai în infraroșu frecvența $\nu_2 = 588{,}8$ cm^{-1}.

În cazul de față, ca și într-o serie de alte cazuri, lipsa interdicției alternative pentru liniile cele mai intense în spectrele de vibrație reprezintă una dintre dovezile cum că molecula N_2O nu are un centru de simetrie (liniaritatea moleculei este dovedită de structura de rotație a bandelor infraroșii de absorbție; vezi mai jos, § 23.4, p. 838).

Pentru molecula triatomică simetrică neliniară de tip XY_2 (fig. 23.5 *c*) cu simetria C_{2v}, ambele vibrații total simetrice sînt de tipul A_1, cea de valență și cea de deformație (ν_1 și ν_2) și vibrația de valență antisimetrică de tip B_2 (ν_3) sînt active și în spectrul infraroșu, și în spectrul Raman, așa cum s-a menționat mai înainte (p. 809). Pentru cazul cel mai important al moleculei de acest tip — molecula H_2O — în spectrul infraroșu și în efect Raman, în cazul vaporilor de apă, se observă cu suficientă intensitate frecvența $\nu_1 = 3\,652$ cm^{-1}. Frecvențele $\nu_2 = 1\,595$ cm^{-1} și $\nu_3 = 3\,756$ cm^{-1} se obțin numai în absorbția în infraroșu.

Lipsa acestor frecvențe în efect Raman se explică în mod natural prin dependența slabă a tensorului de polarizabilitate de variația coordonatelor normale corespunzătoare vibrațiilor antisimetrice de valență și de deformație. Pentru prima din ele, urma tensorului de polarizabilitate, care determină în primul rînd intensitatea efectului Raman, este nulă în virtutea antisimetriei acestei vibrații (vezi p. 827); ea este nulă și pentru vibrațiile de deformație pură dacă se ia ca punct de plecare schema de aditivitate (vezi (23.51)).

Pentru molecula H_2O, spectrul de absorbție în infraroșu a fost studiat în amănunt. În afară de frecvențele fundamentale ν_1, ν_2 și ν_3 se observă o serie de armonice și frecvențe de intercombinație nu numai în domeniul infraroșu, dar și în cel vizibil. În tabela 23.2 sînt prezentate datele pentru pozițiile bandelor de vibrație corespunzătoare absorbției H_2O. Deosebit de importante sînt bandele de absorbție de la 6,27 μ, 3,17 μ, 2,66 μ, 1,87 μ, 1,38 μ, 1,13 μ, 0,94 μ și 0,91 μ. Din cauza existenței acestor bande, vaporii

* În efect Raman, pentru vibrațiile de tipul E pot fi diferite de zero, în conformitate cu tabela 22.9, numai componentele α_{xz} și α_{yz} ale tensorului de polarizabilitate, iar ele se anulează în virtutea simetriei axiale ($\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \neq \alpha_{zz}$, $\alpha_{xy} = \alpha_{yz} = \alpha_{zx} = 0$; vezi (18.33)).

de apă prezenți în atmosferă absorb o bună parte din radiația infraroșie care străbate atmosfera, în particular radiația infraroșie a Soarelui [282]. Între aceste bande există porțiuni de spectru în care atmosfera este relativ transparentă pentru radiația infraroșie, așa-zisele „ferestre de transparență": 0,95—1,05 μ, 1,2—1,3 μ, 1,5—1,8 μ, 2,1—2,4 μ și 3,5—5 μ [155 *a*].

Tabela 23.2

Bande de absorbție de vibrație-rotație ale moleculei de apă

v_1, v_2, v_3	Tipul bandei	Lungimea de undă μ	Frecvența cm^{-1}	v_1, v_2, v_3	Tipul bandei	Lungimea de undă Å	Frecvența cm^{-1}
0, 0, 0	—	—	0	1, 2, 1	$\perp$	9670	10328,85
0, 1, 0	$\parallel$	6,27	1594,78	0, 2, 2	$\parallel$	9510	10523
0, 2, 0	$\parallel$	3,17	3151,53	3, 0, 0	$\parallel$	9440	10599,7
1, 0, 0	$\parallel$	2,73	3656,65	2, 0, 1	$\perp$	9420	10613,12
0, 0, 1	$\perp$	2,66	3755,79	1, 0, 2	$\parallel$	9190	10868,3
0, 3, 0	$\parallel$	2,14	4666,65	0, 0, 3	$\perp$	9060	11032,36
1, 1, 0	$\parallel$	1,91	5235,0	0, 5, 1	$\perp$	8880	11248,4
0, 1, 1	$\perp$	1,87	5331,19	1, 3, 1	$\perp$	8460	11813,44
0, 4, 0	$\parallel$	1,63	6136,4	0, 3, 2	$\parallel$	8330	12012
1, 2, 0	$\parallel$	1,48	6775,0	2, 1, 1	$\perp$	8230	12151,22
0, 2, 1	$\perp$	1,45	6871,65	1, 1, 2	$\parallel$	8070	12407,65
2, 0, 0	$\parallel$	1,39	7201,4	0, 1, 3	$\perp$	7960	12565,01
1, 0, 1	$\perp$	1,38	7249,8	2, 2, 1	$\perp$	7330	13652,65
0, 0, 2	$\parallel$	1,34	7445,0	3, 0, 1	$\perp$	7230	13830,92
1, 3, 0	$\parallel$	1,21	8273,98	1, 0, 3	$\perp$	6990	14318,77
0, 3, 1	$\perp$	1,19	8373,6	3, 1, 1	$\perp$	6520	15347,91
2, 1, 0	$\parallel$	1,14	8761,5	1, 1, 3	$\perp$	6320	15832,47
1, 1, 1	$\perp$	1,13	8807,65	3, 2, 1	$\perp$	5950	16821,61
0, 1, 2	$\parallel$	1,11	9000,10	4, 0, 1	$\perp$	5920	16899,01
0, 4, 1	$\perp$	1,02	9833,5	2, 0, 3	$\perp$	5770	17495,49

Frecvențele bandelor de absorbție ale moleculei H_2O pot fi descrise, ca și cele ale moleculei CO_2, cu o bună aproximație, de ordinul cm^{-1}, utilizînd formula (21.124).

O descriere mai riguroasă a datelor experimentale pentru majoritatea frecvențelor cu o precizie de ordinul zecimilor de cm^{-1} poate fi obținută cu ajutorul formulei pentru energia nivelelor de vibrație, în care, în afară de termenii liniari și pătratici în raport cu v_1, v_2, v_3, se ține seama și de termenii cubici [320].

Pentru molecula triatomică asimetrică neliniară XYZ (fig. 23.5 *d*), cu simetria C_s, toate cele trei vibrații aparțin tipului A_1 și sînt active atît în spectrul infraroșu, cît și în spectrul Raman.

Pentru moleculele tetraatomice, în general numărul frecvențelor fundamentale poate fi șase: trei dintre frecvențe pot fi de valență și trei de deformație. În cazul existenței simetriei, numărul frecvențelor se micșorează în mod corespunzător. Cazuri particulare importante sînt molecula simetrică liniară X_2Y_2, cu simetria $D_{\infty h}$, și molecula simetrică piramidală XY_3, cu simetria C_{3v}.

Pentru molecula tetraatomică simetrică liniară X_2Y_2 (fig. 23.7 *a*) cu șapte grade de libertate, se obțin trei vibrații de valență nedegenerate ν_1, ν_2, ν_3 și două vibrații de deformație degenerate ν_4, ν_5. Vibrațiile ν_1 și ν_2 se bucură de simetria A_{1g}, vibrația ν_3 de simetria A_{1u}, vibrațiile ν_4 și ν_5 de

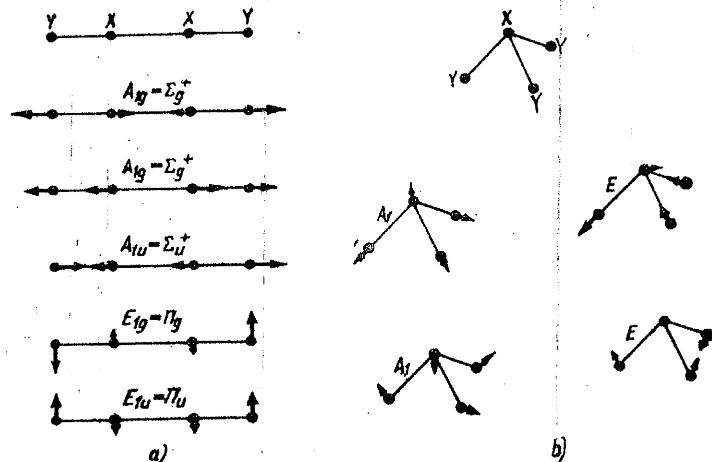


Fig. 23.7. — Vibrațiile moleculelor tetraatomice: *a* — vibrațiile unei molecule liniare de tip X_2Y_2; *b* — vibrațiile unei molecule piramidale de tip XY_3.

simetria E_{1g} și, respectiv, E_{1u}. De aceea ν_1, ν_2 și ν_4 sînt active în spectrul Raman, iar ν_3 și ν_5 în spectrul infraroșu. Pentru molecula de acetilenă C_2H_2, în spectrul infraroșu se observă frecvențele intense $\nu_3 = 3\,287$ cm^{-1} și $\nu_5 = 729{,}1$ cm^{-1}, iar în spectrul Raman frecvențele intense $\nu_1 = 3\,373{,}7$ cm^{-1} și $\nu_2 = 1\,973{,}8$ cm^{-1} și frecvența foarte slabă $\nu_4 = 611{,}8$ cm^{-1}. ν_1 și ν_3 corespund vibrațiilor legăturilor C—H simetrică și antisimetrică, iar ν_2 vibrației legăturii triple $C \equiv C$. În afară de frecvențele fundamentale, în spectrul infraroșu există un mare număr de armonice și frecvențe de intercombinație. Menționăm că pentru molecula C_2HD, care diferă de molecula C_2H_2 prin înlocuirea atomului H cu atomul D, frecvențele ν_1 și ν_2 sînt active nu numai în spectrul Raman, ci și în spectrul infraroșu ($\nu_1 = 3\,334{,}8$ cm^{-1}, $\nu_2 = 1\,851{,}2$ cm^{-1}), fapt legat de dispariția centrului de simetrie cu ocazia trecerii de la C_2H_2 la C_2HD.

Pentru molecula tetraatomică simetrică piramidală XY_3 (fig. 23.7 *b*) există cîte o vibrație total simetrică de tip A_1 și cîte o vibrație dublu degenerată de tip E atît de valență, cît și de deformație (vezi § 22.5, p. 796). În felul acesta avem două vibrații de valență, ν_1 (A_1) și ν_3 (E), și două vibrații de deformație, ν_2 (A_1) și ν_4 (E). Toate acestea sînt active atît în spectrul infraroșu, cît și în spectrul Raman. Pentru molecula de amoniac NH_3, toate cele patru vibrații se manifestă în absorbția în infraroșu, iar dintre

ele vibrațiile total simetrice se observă și în efect Raman; liniile Raman corespunzătoare sînt total polarizate.

Lipsa în spectrul Raman a vibrațiilor dublu degenerate pentru care urma tensorului de polarizabilitate este nulă se explică în mod natural, ca și în cazul H_2O, prin intensitatea lor mică.

Frecvențele vibrațiilor fundamentale sînt: $\nu_1 = 3\,336{,}7$ cm^{-1}, $\nu_2 = 949{,}8$ cm^{-1}, $\nu_3 = 3\,414$ cm^{-1} și $\nu_4 = 1\,627{,}5$ cm^{-1}; frecvențele de valență ν_1 și ν_3 sînt, de regulă, mult mai mari decît frecvențele de deformație ν_2 și ν_4. Pentru frecvențele ν_1 și ν_2 se observă o dedublare de inversiune (vezi p. 767).

Pentru moleculele pentaatomice, în general numărul frecvențelor fundamentale poate fi de nouă. Însă, în cazul moleculei pentaatomice celei mai simetrice, XY_4, cu simetria T_d, numărul frecvențelor este numai de patru (vezi § 22.5, p. 798). Cu acest prilej se obțin două vibrații de valență, ν_1 și ν_3, cu simetria A_1 și F_2, și două vibrații de deformație ν_2 și ν_4, cu simetria E și F_2. În conformitate cu tabela 22.9, toate aceste vibrații sînt active în spectrul Raman, iar în spectrul infraroșu sînt active numai vibrațiile triplu degenerate F_2. În cazul moleculei de metan CH_4, în spectrul infraroșu se observă frecvențele $\nu_3 = 3\,022$ cm^{-1} și $\nu_4 = 1\,304$ cm^{-1}, iar în spectrul Raman, în afară de frecvența triplu degenerată ν_3, se observă numai frecvența simetrică de valență $\nu_1 = 2\,914$ cm^{-1}. În felul acesta, în spectrul Raman lipsesc frecvențele de deformație ν_2 și ν_4. Valoarea calculată a frecvenței ν_2 este $1\,528$ cm^{-1}. La metan se observă o serie de armonice și frecvențe de intercombinație atît în spectrul infraroșu, cît și în spectrul Raman. Asupra chestiunii privind spectrul de vibrație al metanului — cea mai simplă moleculă organică — vom reveni în § 23.5, consacrat spectrelor de vibrație ale moleculelor organice. În paragraful următor vom analiza problema privind structura de rotație a bandelor de vibrație aparținînd moleculelor celor mai simple.

§ 23.4. STRUCTURA DE ROTAȚIE A BANDELOR DE VIBRAȚIE

Pentru moleculele poliatomice cele mai simple, ca și pentru moleculele biatomice, în cazul unei dispersii suficiente se reușește să se rezolve structura de rotație a bandelor de absorbție din spectrul infraroșu. Studiul acestei structuri permite să se obțină valorile constantelor de rotație ale stărilor de vibrație care se combină. În același timp, după regulile de selecție și intensitățile corespunzătoare tranzițiilor de rotație care însoțesc tranziția de vibrație, se pot face aprecieri cu privire la orientarea momentului de dipol al tranziției; pentru molecule care se bucură de o axă de simetrie preferențială se poate determina dacă acest moment este orientat de-a lungul axei moleculei (paralel cu ea) sau perpendicular pe ea. În mod corespunzător, bandele infraroșii de absorbție pot fi împărțite în bande paralele (notate cu semnul ||) și bande perpendiculare (notate cu semnul ⊥).

În opoziție cu aceasta, structura de rotație a bandelor de vibrație din spectrele Raman ale moleculelor poliatomice de regulă, nu poate fi rezolvată și banda se observă sub forma unei linii nerezolvate ca și în cazul moleculelor biatomice (vezi § 20.7, p. 721).

Ne vom limita la analiza structurii de rotație a bandelor infraroșii de absorbție.

Structura de rotație a bandelor de vibrație depinde de faptul dacă molecula este liniară sau neliniară și, în cazul moleculelor neliniare, de tipul de giroscop la care aparține : sferic, simetric sau asimetric.

Pentru moleculele poliatomice liniare, ca și pentru cele biatomice, energia de rotație se determină cu ajutorul formulei (19.23) $E_{rot}=BJ(J+1)$ și de aceea pozițiile liniilor de rotație se găsesc după o formulă care, ca formă, coincide cu (20.131)

$$E'-E'' = \nu_{00} + E'_{rot}-E''_{rot} = \nu_{00} + B'J'(J'+1)-B''J''(J''+1), \quad (23.70)$$

unde ν_{00} este frecvența liniei de zero care s-ar fi obținut pentru $J' = J'' = 0$, adică pentru o tranziție de vibrație pură. Deosebirea constă însă în aceea că constantele de rotație nu mai sînt funcții de un singur număr cuantic (vezi (20.111)), ci funcții de toate numerele cuantice de vibrație $v_1, v_2, \ldots, v_k$ care caracterizează stările de vibrație. Ca și în (20.111), dependența respectivă este aproximativ liniară.

În conformitate cu (22.70), această dependență poate fi reprezentată sub forma

$$B_{v_1, v_2, \ldots, v_k} = B_e - \sum_i \alpha_{ei}\left(v_i + \frac{s_i}{2}\right), \quad (23.71)$$

unde B_e este valoarea constantei de rotație pentru configurația de echilibru, iar s_i gradul de degenerescență al vibrației a i-a. În cazul particular al moleculei triatomice liniare,

$$B_{v_1, v_2, v_3} = B_e - \alpha_{e1}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{e2}(v_2+1) - \alpha_{e3}\left(v_3 + \frac{1}{2}\right). \quad (23.72)$$

Determinînd experimental valorile constantei de rotație pentru o serie de nivele de vibrație, se poate găsi, cu ajutorul formulei de tip (23.71), valoarea de echilibru B_e a constantei de rotație.

Așa cum am văzut în § 20.7, pentru $\Delta J = J' - J'' = 2, 1, 0, -1, -2$, în conformitate cu (20.131), se obțin ansambluri de linii de rotație care formează ramurile S, R, Q, P și, respectiv, 0. Pentru absorbția de dipol în domeniul infraroșu este valabilă regula de selecție generală (4.156) pentru tranzițiile de dipol, $\Delta J = 0, \pm 1$, conform căreia se obține atît ramura R pozitivă și ramura P negativă, cît și ramura de zero Q. Se poate arăta [53] că aceasta are loc într-adevăr pentru bandele perpendiculare cu moment de dipol al tranziției perpendicular pe axa moleculei, adică pentru bandele cu $(P_z)_{v''v'} = 0$ (z — direcția axei moleculei). Pentru bandele paralele cu moment de dipol al tranziției orientat după axa moleculei, adică pentru bandele cu $(P_x)_{v''v'} = (P_y)_{v''v'} = 0$, se obține o interdicție suplimentară pentru tranzițiile cu $\Delta J = 0$ și ramura Q lipsește ; în acest caz, bandele au o structură analogă bandelor moleculelor biatomice, care nu au moment cinetic electronic.

Pentru bandele fundamentale ale moleculelor liniare corespunzătoare vibrațiilor de valență, momentul de dipol este orientat după axa moleculei ; pentru acestea se obțin bande paralele. Dimpotrivă, în cazul vibrațiilor de deformație, pentru bandele fundamentale momentul de dipol este perpendicular pe axa moleculei și se obțin bande perpendiculare. De exemplu, pentru CO_2, banda (0, 0, 1) (vibrație cu simetria A_{1u}) cu frecvența $\nu_3 = 2\,349{,}3$ cm^{-1} este paralelă, iar banda (0, 1, 0) (vibrația cu simetria E_{1u}) cu frecvența $\nu_2 = 667{,}3$ cm^{-1} este perpendiculară ; dintre armonice și frecvențe de intercombinație, o parte corespund bandelor paralele și o parte celor perpendiculare.

Clasificarea bandelor în paralele și perpendiculare în cazul moleculelor poliatomice este legată de momentul cinetic de vibrație. Pentru numărul cuantic l care determină valoarea acestui moment, cu ocazia tranzițiilor de dipol are loc regula de selecție $\Delta l = 0, \pm 1$. Bandele paralele se obțin pentru $\Delta l = 0$, iar cele perpendiculare pentru $\Delta l = \pm 1$. Aceasta rezultă din faptul că momentul cinetic de vibrație este orientat după axa moleculei și numărul cuantic l este analog numărului cuantic m, care determină proiecția J_z a momentului cinetic $\mathbf{J}$ pe direcția preferențială (vezi p. 138, formula (4.172)). $(P_z)_{v''v'}$ este diferit de zero numai pentru $\Delta l = l' - l'' = 0$, iar $(P_x \pm i P_y)_{v''v'}$ numai pentru $\Delta l = l' - l'' = \pm 1$. Stările cu $l = 0, 1, 2, \ldots$ corespund tipurilor de simetrie $A, E_1, E_2, \ldots$ (vezi § 22.4, tabela 22.9), de aceea bandele paralele iau naștere cu ocazia tranzițiilor $A - A$, $E_1 - E_1$, $E_2 - E_2$ ș.a.m.d., iar cele perpendiculare cu ocazia tranzițiilor $A - E_1$, $E_1 - E_2, \ldots$

Pentru frecvențele fundamentale ale moleculei CO_2 obținem, respectiv, pentru tranziția $A_{1g} - A_{1u}$ (frecvența ν_3) o bandă paralelă, iar pentru tranziția $A_{1g} - E_{1u}$ (frecvența ν_2) una perpendiculară. Bandele perpendiculare se obțin numai în cazul variației numărului cuantic v_2 al vibrației de deformație cu un număr impar, deoarece, în conformitate cu (22.72), paritatea lui l coincide cu paritatea lui v_2, iar în cazul unui $\Delta v_2 = v_2' - v_2''$ par, $\Delta l = l' - l''$ este de asemenea par.

Pentru bandele paralele, în cazul $l' = l'' = 0$, care are loc cu ocazia tranzițiilor de pe nivelul de vibrație de zero (cînd, evident, $l'' = 0$), sînt interzise tranzițiile $\Delta J = 0$. Acesta este rezultatul împărțirii nivelelor de energie în pozitive (+) și negative (—) în raport cu oglindirea tuturor coordonatelor în origine (vezi § 19.1, p. 640). Pentru stările de vibrație nedegenerate cu $l = 0$, nivelele de rotație consecutive sînt pozitive (în cazul unui J par) și negative (în cazul unui J impar), adică funcția de undă totală a moleculei își păstrează sau își schimbă semnul cu ocazia oglindirii. Dat fiind că la o asemenea oglindire momentul de dipol schimbă semnul, sînt permise tranzițiile $+ \to -$ și interzise tranzițiile $+ \to +$ și $- \to -$; în particular sînt permise tranzițiile $J \to J \pm 1$ și interzise tranzițiile $J \to J$. Pentru stările de vibrație dublu degenerate ($l \neq 0$), fiecare nivel de rotație este dublu degenerat și reprezintă, așa cum se poate arăta (vezi mai jos § 24.2, p. 864), un ansamblu de stări pozitive și negative, de aceea interdicția $\Delta J = 0$ nu mai are loc. Prin urmare, pentru bandele perpendiculare și paralele cu $l = l'' \neq 0$ sînt permise atît tranzițiile $\Delta J = \pm 1$, cît și tranzițiile $\Delta J = 0$; însă ramura Q care apare în bandele paralele cu $l' = l'' \neq 0$ este slabă (vezi [53], p. 409).

Pentru o serie de molecule liniare tri- și tetraatomice s-a reușit să se rezolve structura de rotație a bandelor infraroșii de absorbție și să se determine cu o precizie apreciabilă constantele de rotație. Trebuie menționat că luarea unei decizii în privința faptului dacă o bandă este paralelă sau perpendiculară se poate face din aspectul general al bandei, deoarece în primul caz în vecinătatea liniei de zero există un minim de intensitate, iar în cel de-al doilea caz un maxim.

În cazul moleculelor de tip giroscop sferic, ca și în cazul moleculelor liniare este valabilă formula (23.70). Pentru radiația de dipol are loc regula de selecție obișnuită $\Delta J = 0, \pm 1$ și bandele sînt formate din trei ramuri : R, P și Q. Pentru vibrațiile triplu degenerate se obține o despicare legată de

interacțiunea dintre vibrație și rotație. Structura bandelor de vibrație în infraroșu a putut fi rezolvată în cazul metanului și al cîtorva altor molecule de tip XY_4.

Pentru molecule de tip giroscop simetric, energia de rotație se determină cu ajutorul formulei (19.74) sau (19.75) și, în mod corespunzător, poziția liniilor de rotație este dată de formula

$$E' - E'' = \nu_{00} + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) + \\ + (A' - B')K'^2 - (A'' - B'')K''^2 \quad (A > B) \tag{23.73}$$

sau

$$E' - E'' = \nu_{00} + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) + \\ + (C' - B')K'^2 - (C'' - B'')K''^2 \quad (C < B). \tag{23.74}$$

Ca și în cazul moleculelor liniare, obținem bande paralele și perpendiculare, după cum momentul tranziției este paralel sau perpendicular pe axa moleculei. Pentru acestea există diverse reguli de selecție, și anume:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{pentru bande paralele} & \Delta K = 0,\ \Delta J = 0, \pm 1 \ \text{pentru}\ K \neq 0, \\ {[(P_z)_{v''v'} \neq 0]} & \Delta K = 0,\ \Delta J = \pm 1 \quad \text{pentru}\ K = 0; \\ \text{pentru bande perpendiculare} & K = \pm 1,\ J = 0, \pm 1. \\ {[(P_x)_{v''v'} \neq 0,\ (P_y)_{v''v'} \neq 0]} & \end{array}\right\} \tag{23.75}$$

Regula de selecție pentru K în cazul radiației de dipol constituie un caz particular al regulilor de selecție generale (4.172) pentru componentele vectorului (la aceste reguli ne-am referit cu ocazia tratării regulilor de selecție pentru numărul cuantic l care determină valoarea momentului cinetic de vibrație la molecule liniare; vezi p. 839).

Spre deosebire de cazul spectrelor de rotație pură, cînd momentul de dipol este orientat după axa moleculei, fapt care conducea la regula de selecție $\Delta K = 0$, în cazul spectrelor de vibrație-rotație momentul de dipol al tranziției poate să nu coincidă cu direcția axei moleculei.

Constantele de rotație ale stărilor care se combină depind, ca și în cazul moleculelor liniare, de numerele cuantice de vibrație. Această dependență nu este pronunțată, și de aceea, în cazul bandelor paralele, termenul din (23.73) sau (23.74) care conține K^2 și este de forma $[(A' - B') - (A'' - B'')]\,K^2$ sau $[(C' - B') - (C'' - B'')]\,K^2$ este mic. Banda este formată din ramurile P, R și Q și structura ei este asemănătoare cu structura bandei perpendiculare a moleculelor liniare. Spre deosebire de acest caz, la bandele perpendiculare termenii care conțin K' și K'' joacă un rol esențial. Expresia (23.73) poate fi scrisă sub forma

$$E' - E'' = (\nu_{00})_{\pm K} + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1), \tag{23.76}$$

unde

$$(\nu_{00})_{\pm K} = \nu_{00} + (A' - B') \pm 2(A' - B')K'' + [(A' - B') - (A'' - B'')]\,K''^2, \tag{23.77}$$

iar semnele + și − corespund la $K' = K'' + 1$ și $K' = K'' - 1$; într-o formă analogă se scrie și formula (23.74). Fiecare bandă este formată dintr-o serie de subbande cu diverse valori ale liniilor de zero $(\nu_{00})_{\pm K}$, fapt care complică mult structura ei. Însă, spre deosebire de cazul bandelor paralele, din analiza bandelor perpendiculare se poate determina nu numai constanta B, ci și constanta A (sau C). O nouă complicare a structurii bandelor de vibrație a unei molecule de tip giroscop simetric se datorește interacțiunii dintre vibrații și rotație.

Structura bandelor de vibrație în absorbție este cercetată în cazul moleculei NH_3 și pentru o serie întreagă de alte molecule de tip giroscop simetric.

În cazul moleculelor de tip giroscop asimetric, ca urmare a așezării complicate a nivelelor de rotație, structura de rotație a bandelor de vibrație este de asemenea destul de complicată. În același timp trebuie ținut seama de dependența constantelor de rotație A, B și C de numerele cuantice de vibrație.

Dependența menționată are aproximativ o formă analogă cu (23.71). În particular, pentru o moleculă triatomică neliniară obținem

$$\left.\begin{aligned} A &= A_e - \alpha_{A1}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{A2}\left(v_2 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{A3}\left(v_3 + \frac{1}{2}\right), \\ B &= B_e - \alpha_{B1}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{B2}\left(v_2 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{B3}\left(v_3 + \frac{1}{2}\right), \\ C &= C_e - \alpha_{C1}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{C2}\left(v_2 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{C3}\left(v_3 + \frac{1}{2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{23.78}$$

Constantele α se pot exprima prin constantele de anarmonicitate a care intervin în termenii cubici ai dezvoltării (21.125), iar dacă α se determină din experiență, pot fi găsite și constantele a. Acest lucru s-a putut realiza în cazul moleculei H_2O [54], [282].

Structura de rotație a bandelor depinde de regulile de selecție, care diferă în funcție de faptul după care axă este orientat momentul de dipol al tranziției: după axa a a momentului de inerție minim, după axa b a momentului de inerție mediu sau după axa c a momentului de inerție maxim (vezi tabela 19.4, p. 663). În cazul general obținem trei tipuri de bande: bande de tip a, bande de tip b și bande de tip c. În cazul particular al moleculei triatomice simetrice neliniare XY_2, momentul de dipol poate fi orientat fie după axa de simetrie a moleculei, fie de-a lungul unei axe perpendiculare pe ea, situată în planul moleculei, și există două tipuri de bande: paralele și perpendiculare. În cazul moleculei H_2O, axa moleculei servește drept axă a momentului de inerție mediu (vezi (19.2)) și bandele paralele aparțin tipului b, iar bandele perpendiculare tipului a; lipsa în acest caz a bandelor de tipul c este o consecință a faptului că pentru o moleculă triatomică plană momentul de dipol nu poate fi perpendicular pe planul moleculei, adică nu poate fi orientat de-a lungul axei c a momentului de inerție maxim (vezi § 19.4, p. 651). Majoritatea bandelor de absorbție ale moleculei de apă,

pentru care se pot găsi date în tabela 23.2 (p. 835), sînt bande perpendiculare.

Analiza detaliată a bandelor de vibrație în absorbție ale moleculei de apă atît în domeniul infraroșu, cît și în domeniul vizibil a fost efectuată de către Mecke; așa cum s-a menționat (vezi p. 660), el a reușit pentru prima oară să interpreteze structura de rotație în spectrul unei molecule de tip giroscop asimetric. Ulterior, într-o serie de alte lucrări, au fost continuate cercetările bandelor infraroșii de absorbție ale moleculei de apă (pentru trimiteri la aceste lucrări vezi articolele scrise de Hacikuruzov [320]).

§ 23.5. SPECTRELE DE VIBRAȚIE ALE MOLECULELOR ORGANICE

Există numeroase studii privind spectrele de vibrație, atît infraroșii, cît și Raman, ale moleculelor organice, începînd cu cele mai simple, cum ar fi metanul, CH_4, etanul, C_2H_6, etilena, C_2H_4, acetilena, C_2H_2, și derivații halogenați respectivi și terminînd cu molecule destul de complicate aparținînd unor clase foarte diferite și cu structuri de asemenea diferite. Pe măsură ce se complică molecula, crește numărul frecvențelor observate, manifestîndu-se, ca și înainte, cu intensitate maximă frecvențele fundamentale. Unele frecvențe sînt caracteristice (vezi § 21.2, p. 734) și sînt legate de existența în molecule a anumitor legături și grupuri de legături, a anumitor tipuri de structuri parțiale. Deosebit de importantă este manifestarea în spectre a frecvențelor corespunzătoare diverselor vibrații ale lanțurilor hidrocarbonate, vibrațiilor de valență și de deformație ale grupelor CH, CH_2, CH_3, a frecvențelor caracteristice pentru duble legături și legături C—X, unde X reprezintă diverși atomi care înlocuiesc atomul de hidrogen. Deosebit de importantă este asemănarea dintre spectrele moleculelor care aparțin unei anumite clase de combinații, de exemplu spectrelor moleculelor hidrocarburilor normale saturate C_nH_{2n+2}. Dacă pentru o moleculă simplă spectrul respectiv poate fi interpretat numai pe baza studiului acestei molecule, în cazul unor molecule mai complicate o asemenea interpretare este posibilă numai dacă se efectuează o comparare sistematică între spectrele unei serii de molecule din clasa respectivă de combinații. Evident, drept puncte de plecare trebuie să fie spectrele celor mai simple molecule din clasa respectivă. În particular, în cazul hidrocarburilor saturate se pornește cu interpretarea de la spectrele metanului și etanului, în cazul hidrocarburilor nesaturate cu lanțuri deschise de la spectrul etilenei, în cazul hidrocarburilor aromatice de la spectrul benzenului.

Cea mai completă și mai sigură interpretare a spectrelor de vibrație ale moleculelor complicate este posibilă numai în cazul în care se procedează la calculul frecvențelor vibrațiilor, calcul care poate fi efectuat cu ajutorul metodelor descrise în capitolele 21 și 22. Constantele de forță (coeficienții dinamici) cu ajutorul cărora se exprimă frecvențele vibrațiilor trebuie determinate, așa cum s-a menționat la sfîrșitul § 21.4 (p. 750), prin metode semiempirice, utilizîndu-se valorile experimentale ale frecvențelor vibra-

țiilor. Calea cea mai rațională de rezolvare a problemei privind calculul vibrațiilor moleculelor este utilizarea valorilor constantelor de forță găsite pentru molecule mai simple în vederea calculului vibrațiilor moleculelor mai complicate din clasa de combinații respectivă. Pe această cale s-a reușit să se calculeze și să se interpreteze spectrele de vibrație pentru o serie de molecule complicate și de derivați ai acestora.

Baza interpretării spectrelor de vibrație ale moleculelor complicate o constituie datele experimentale certe; o contribuție apreciabilă aduce și confruntarea spectrelor de absorbție în infraroșu cu spectrele Raman. În afară de valorile exacte ale frecvențelor vibrațiilor este util să dispunem și de date privind intensitățile, iar în cazul spectrelor Raman și de date cu privire la polarizări. În particular, ultimele aduc un sprijin substanțial la stabilirea faptului care dintre frecvențe corespund vibrațiilor total simetrice și care celor parțial simetrice (vezi regulile (23.46) — (23.48)). Trebuie menționat că pentru spectrele Raman ale unui mare număr de hidrocarburi există date excelente obținute în urma unui ciclu de lucrări elaborate de Landsberg și colaboratori.

Rezultatele acestor lucrări sînt prezentate în monografia lui Landsberg, Bajulin și Sușcinski [63]. Aici sînt prezentate date privind frecvențele, intensitățile, lărgimile liniilor și date privind gradul de depolarizare al liniilor Raman pentru 140 de hidrocarburi din diverse clase studiate de autori, cum și date prelucrate din literatură pentru încă 138 de hidrocarburi.

Interpretarea spectrelor de vibrație este mult ușurată și uneori devine posibilă atunci cînd se utilizează metoda schimbului izotopic. Moleculele izotopice se bucură de aceeași energie potențială, însă din cauza deosebirii dintre masele atomilor frecvențele vibrațiilor lor diferă și în felul acesta crește numărul datelor oferite de experiență. În cazul moleculelor organice, o importanță deosebită prezintă cercetarea moleculelor care conțin deuteriu, în care atomii de hidrogen ușor, H, se înlocuiesc prin atomii de hidrogen greu, D. Cu acest prilej se micșorează considerabil frecvențele vibrațiilor de valență și ale celor de deformație ale legăturii C—H, în timp ce frecvențele celorlalte vibrații variază mult mai puțin.

În cazul substituirii izotopice a tuturor atomilor echivalenți de un anumit fel, simetria vibrațiilor se păstrează, iar în cazul substituirii izotopice a unei părți din numărul unor asemenea atomi ea se reduce și în spectru se pot schimba substanțial nu numai valorile frecvențelor vibrațiilor, ci și regulile de selecție, în particular, dacă cu prilejul substituirii izotopice dispare centrul de simetrie (de exemplu cu ocazia trecerii de la molecula de etilenă C_2H_4 la molecula de monodeuteroetilenă C_2H_3D), încetează a mai fi valabilă interdicția alternativă.

Vom analiza unele exemple concrete de interpretare a spectrelor de vibrație ale moleculelor organice care ilustrează aplicarea teoriei spectrelor de vibrație. Cea mai simplă hidrocarbură saturată este primul termen al șirului C_nH_{2n+2}: metanul, CH_4; caracterizarea generală a spectrului său de vibrație a fost dată la sfîrșitul § 23.3 (vezi p. 837). Așa cum am văzut, experimental se observă trei frecvențe de vibrație ν_1 (A_1), ν_3 (F_2) și ν_4 (F_2); valorile lor nu sînt suficiente pentru determinarea constantelor de forță ale

moleculei, al căror număr este de cinci. Aceste constante sînt următoarele : k_q constanta legăturii C—H, k_α constanta unghiului H—C—H şi trei constante de interacţiune : h pentru cele două legături C—H, a pentru legătura C—H în interacţiune cu unghiul H—C—H şi l pentru două unghiuri adiacente H—C—H (fig. 23.8 *a*).

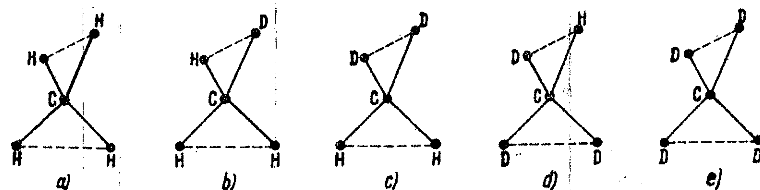


Fig. 23.8. — Molecula de metan şi derivaţii ei deuterosubstituiţi : *a* — CH_4 ; *b* — CH_3D ; *c* — CH_2D_2 ; *d* — CHD_3 ; *e* — CD_4.

Sub formă generală, energia potenţială a moleculei se scrie

$$U = \frac{1}{2} k_q \sum_i q_i^2 + \frac{1}{2} k_\alpha \sum_{ij} \alpha_{ij}^2 + h \sum_{ij} q_i q_j + a' \sum_{ij} q_i \alpha_{ij} + + b' \sum_{ijk} q_i \alpha_{jk} + l' \sum_{ijk} \alpha_{ij} \alpha_{ik} + o' \sum_{ijkl} \alpha_{ij} \alpha_{kl} \quad (i \neq j \neq l \neq k). \tag{23.79}$$

În afara celor cinci constante enumerate, în (23.79) intervine constanta de interacţiune b' dintre legătura C—H şi unghiul nealăturat (de exemplu q_1, α_{23}) şi constanta de interacţiune o' dintre două unghiuri neadiacente (de exemplu α_{12}, α_{34}). Dacă însă se ţine seama de condiţia (22.43) şi se ia $a = a' - b'$ şi $l = l' - o'$, formula (23.79) se poate transcrie în felul următor (vezi [55], vol. I, p. 230) :

$$U = \frac{1}{2} k_q \sum_i q_i^2 + \frac{1}{2} k_\alpha \sum_{ij} \alpha_{ij}^2 + h \sum_{ij} q_i q_j + a \sum_{ij} q_i \alpha_{ij} + l \sum_{ijk} \alpha_{ij} \alpha_{ik}. \tag{23.80}$$

În (23.80) intervin cinci constante independente, aşa cum şi trebuia (vezi formula (22.64), p. 802), în care intervin cinci constante, combinaţii liniare ale constantelor k_q, k_α, h, $a = a' - b'$, $l = l' - o'$).

Menţionăm că, dat fiind faptul că interacţiunea dintre o legătură cu unghi nealăturat şi două unghiuri neadiacente este mică, neglijînd constantele b' şi o' din (23.79), am fi putut obţine dintr-o dată (23.80).

Putem totuşi determina cu certitudine toate cele cinci constante dacă utilizăm datele pentru derivaţii deuterosubstituiţi ai metanului, CH_3D, CH_2D_2, CHD_3 şi CD_4 (fig. 23.8 *b, c, d, e*), pentru care sînt studiate atît spectrele de absorbţie în infraroşu, cît şi spectrele Raman. Molecula CD_4, ca şi molecula CH_4, prezintă simetria T_d şi patru frecvenţe fundamentale, moleculele CH_3D, CHD_3 se bucură de simetria C_{3v} şi au cîte şase frecvenţe fundamentale fiecare (trei frecvenţe de tipul A_1 şi trei frecvenţe de tipul E) şi, în sfîrşit, molecula $C_2H_2D_2$ are simetria C_{2v} şi nouă frecvenţe fundamentale (patru frecvenţe A_1, o frecvenţă A_2 şi cîte două frecvenţe B_1 şi B_2). Numărul

total al frecvenţelor este 27 şi aproape toate se pot pune în evidenţă experimental.

În tabela 23.3 sînt prezentate datele pentru frecvenţele vibraţiilor metanului şi ale tuturor derivaţilor săi deuterosubstituiţi, atît cele experimentale, cît şi cele calculate de către Stepanov [310] cu ajutorul a cinci constante. Pentru majoritatea frecvenţelor, discordanţa dintre valorile exprimentale şi cele calculate nu depăşeşte 5—10 cm^{-1}. Pentru fiecare vibraţie se indică care dintre coordonate se modifică în măsura cea mai mare.

Tabela 23.3

Frecvenţele vibraţiilor moleculelor de metan şi derivaţilor cu deuteriu

Tipul de simetrie	Felul oscilaţiilor	CH_4		CD_4	
		observat	calculat	observat	calculat
A	q	2914	2914	2085	2085
E	α	—	1528	—	1096
F_2	α	1304	1304	988	995
F_2	q	3022	3022	2258	2255

Tipul de simetrie	Felul oscilaţiilor	CH_3D		CHD_3	
		observat	calculat	observat	calculat
A_1	α	1307	1303	988	1000
A_1	q	2205	2209	2141	2143
A_1	q	2950	2950	3000	2988
E	α	1156	1149	—	1025
E	α	1474	1473	1292	1288
E	q	3031	3012	2860	2278

Tipul de simetrie	Felul oscilaţiilor	CH_2D_2	
		observat	calculat
A_1	α	1035	1020
A_1	α	1450	1435
A_1	q	2139	2161
A_1	q	2974	2973
A_2	α	—	1330
B_1	α	1091	1086
B_1	q	3020	3020
B_2	α	1286	1276
B_2	q	2255	2254

Trebuie menţionat că pentru găsirea certă a sistemului de constante de forţă este necesar ca, ţinînd seama de erorile calculelor teoretice ca urmare a imperfecţiunii modelelor folosite, cît şi de cele privind datele experimentale, să avem un număr de valori experimentale ale frecvenţelor considerabil mai mare decît numărul constantelor ce urmează a se determina, aşa cum stau lucrurile în cazul de faţă. Trebuie de asemenea subliniat că o bună concordanţă cu experienţa nu se poate realiza decît dacă se ţine seama de constantele de forţă nediagonale ; modelul forţelor de valenţă (vezi § 21.3, p. 739) oferă rezultate nesatisfăcătoare, iar rezultatele ce se obţin cu ajutorul modelului forţelor centrale sînt şi mai necorespunzătoare. Aceasta este valabil nu numai în cazul tratat, ci şi în majoritatea covîrşitoare a celorlalte cazuri. Vibraţiile

moleculelor nu pot fi calculate corect decît dacă se ține seama de principalele interacțiuni dinamice. În cazul de față, valorile constantelor de forță, dacă le exprimăm în cm^{-2} *, sînt

$$\left.\begin{aligned} k_q &= (8{,}34 \pm 0{,}03)\cdot 10^6\ cm^{-2}, & k_\alpha &= (0{,}71 \pm 0{,}03)\cdot 10^6\ cm^{-2},\\ h &= (0{,}05 \pm 0{,}01)\cdot 10^6\ cm^{-2}, & a &= (0{,}35 \pm 0{,}05)\cdot 10^6\ cm^{-2},\\ & & l &= (-0{,}035 \pm 0{,}005)\cdot 10^6\ cm^{-2}. \end{aligned}\right\} \qquad (23.81)$$

Observăm că constanta a a interacțiunii dintre legătura C—H și unghiul alăturat H—C—H este apreciabilă și reprezintă 50% din valoarea constantei k_α.

Următorul termen al seriei C_nH_{2n+2} — molecula de etan C_2H_6 — reprezintă cea mai simplă moleculă care conține legătura C—C. Molecula de etan prezintă 18 grade de libertate de vibrație (numărul atomilor $N = 8$, $3N - 6 = 18$), printre care și un grad de libertate al vibrațiilor de torsiune. Două dintre grupe sînt rotite una față de cealaltă cu 60° (configurația *trans*, vezi fig. 21.14 *a*, p. 765) și molecula se bucură de simetria D_{3d} (S_{6v}). În afară de frecvența inactivă a vibrațiilor de torsiune de tipul A_{2g}, molecula prezintă 11 frecvențe de vibrație, și anume trei frecvențe de tipul A_{1g} și trei frecvențe de tipul E_g, active în spectrul Raman, și două frecvențe de tipul A_{1u} și trei frecvențe de tipul E_u, active în spectrul infraroșu. În scriere prescurtată avem

$$3A_{1g} + 3E_g + 2A_{1u} + 3E_u. \qquad (23.82)$$

Calculul numărului vibrațiilor se face cu ușurință. Avem o coordonată Q (variația legăturii C—C) și cîte șase coordonate echivalente q_i, α_{ij}, β_i (variațiile legăturilor q_i și ale unghiurilor α_{ij} și β_i, fig. 23.9). Legăturii C—C îi corespunde vibrația de valență de tipul A_{1g}. În fiecare grupă alcătuită din cele trei legături C—H, cele trei unghiuri H—C—H și cele trei unghiuri C—C—H le corespund, ca și la molecula NH_3, cîte o vibrație de tipul A_1 și cîte o vibrație de tipul E, vibrațiile din grupe putînd fi simetrice și antisimetrice în raport cu centrul; ca urmare se obține cîte o vibrație de valență din tipurile A_{1g}, A_{1u}, E_g, E_u pentru cele șase legături C—H și cîte o vibrație de deformație de aceleași tipuri pentru cele șase unghiuri H—C—H și cele șase unghiuri C—C—H. Însă, din cauza condițiilor suplimentare pentru unghiuri (analog condiției (22.43)), $\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = 0$ și $\alpha_{45} + \alpha_{46} + \alpha_{56} + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6 = 0$, numărul vibrațiilor de deformație de tipurile A_{1g} și A_{1u} se reduce cu unitatea. Ca urmare avem următoarele vibrații:

$$\left.\begin{array}{lllll} \text{coordonata } Q & A_{1g}, & & & \\ \text{coordonata } q & A_{1g} & A_{1u} & E_g & E_u \\ \left.\begin{array}{l}\text{coordonata } \alpha\\ \text{coordonata } \beta\end{array}\right\} & A_{1g}\ \} & A_{1u} & \begin{array}{l}E_g\\ E_g\end{array} & \begin{array}{l}E_u\\ E_u\end{array} \end{array}\right\}, \qquad (23.83)$$

de unde rezultă clasificarea celor 11 frecvențe după tipurile de simetrie în conformitate cu (23.82).

* În acest scop, în conformitate cu formula (20.2), constantele de forță se scriu sub forma $k = 4\pi^2 Mc^2 \left(\frac{\nu}{c}\right)^2$; se împarte apoi k, exprimat în dyn/cm, prin $4\pi^2 Mc^2 \frac{g \cdot cm^2}{s^2}$. Valorile constantelor citate de noi sînt calculate utilizînd valoarea lui m egală cu masa „spectroscopică" a atomului de hidrogen (vezi § 20.6, p. 716), care oarecum ține seama de anarmonicitatea vibrațiilor legăturilor C—H. Această masă are valoarea 1,088 (luînd drept unitate 1/16 din masa atomului de oxigen O^{16}), iar masa spectroscopică a atomului de deuteriu este 2,126 (vezi p. 762 și [55], vol. I, p. 562). În locul variabilelor unghiulare α s-au luat variabilele liniare $\rho_{CH}\alpha$, unde $\rho_{CH} = 1{,}09$ Å $= 1{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm este lungimea de echilibru a legăturii CH (vezi tot acolo, p. 328).

Energia potențială a etanului conține 21 de constante, însă unele dintre ele pot fi neglijate, de asemenea o parte din constante pot fi luate ca egale cu constantele analoge din cazul metanului. Ca urmare, făcînd unele ipoteze suplimentare rezonabile, numărul constantelor necunoscute se reduce la șapte; ele pot fi determinate cu certitudine pe baza datelor pentru 22 de frecvențe observate ale etanului C_2H_6 și deuteroetanului C_2D_6. Rezultatele calculului și interpretarea spectrului de vibrație al etanului sînt prezentate în tabela 23.4 [310].

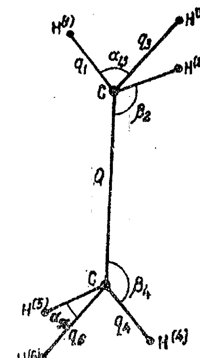


Fig. 23.9. — Molecula de etan.

Numărul constantelor de forță poate fi găsit din (23.83); pentru cele r coordonate de simetrie de un anumit tip se obțin $\frac{r(r+1)}{2}$ constante, ceea ce dă $6 + 3 + 6 + 6 = 21$. Constantele de interacțiune corespunzătoare unghiurilor sau legăturilor aflate departe una de alta, de exemplu constantele de interacțiune dintre legăturile q_1, q_2, q_3 și legăturile q_4, q_5, q_6, se pot neglija. Constantele de interacțiune dintre unghiurile (q_1, α_{12}) și (q_1, β_1) se iau ca fiind egale între ele și egale cu constanta a din cazul metanului, constantele de tipul $(\alpha_{12}, \alpha_{13})$, (α_{12}, β_1) și (β_1, β_2) se egalează cu constanta l a metanului, iar constanta de tipul (q_1, q_2) se egalează cu constanta h a metanului. Trebuie menționat că constanta k_α a unghiului H—C—H se consideră diferită de constanta k_α din cazul metanului, însă în urma calculului se constată că ea are aceeași valoare. Constanta k_q a legăturii C—H din cazul etanului este diferită de constanta k_q corespunzătoare metanului. Valorile constantelor k_q, k_Q și k_β ale legăturilor C—H, C—C și unghiului C—C—H și ale constantelor A, m și n, corespunzătoare interacțiunilor de tipul (Q, β), (β_1, β_4) și (β_1, β_5), sînt

Tabela 23.4

Frecvențele vibrațiilor moleculelor de etan și deuteroetan (în cm^{-1})

Tipul de simetrie	Felul vibrațiilor	C_2H_6		C_2D_6	
		observat	calculat	observat	calculat
A_{1g}	Q	993	997	852	847
A_{1g}	$\alpha\beta$	1375	1376	1158	1152
A_{1g}	q	2925	2901	2115	2105
E_g	β	1170	1167	970	971
E_g	α	1460	1467	1055	1055
E_g	q	2960	2970	2225	2221
A_{1u}	$\alpha\beta$	1380	1380	1072—1100	1070
A_{1u}	q	2895	2897	2100	2097
E_u	β	827	827	601	601
E_u	α	1465	1472	1072—1100	1080
E_u	q	2980	2984	2237	2231

$$\left.\begin{aligned} k_q\ (CH_3) &= (8{,}08 \pm 0{,}05)\cdot 10^6\ cm^{-2}, & k_Q &= (\ 7{,}02 \pm 0{,}05)\cdot 10^6\ cm^{-2},\\ k_\beta &= (0{,}92 \pm 0{,}05)\cdot 10^6\ cm^{-2}, & A &= (\ 0{,}43 \pm 0{,}05)\cdot 10^6\ cm^{-2},\\ m &= (0{,}12 \pm 0{,}01)\cdot 10^6\ cm^{-2}, & n &= (-0{,}02 \pm 0{,}01)\cdot 10^6\ cm^{-2}. \end{aligned}\right\} \qquad (23.84)$$

S-a reușit calculul frecvențelor vibrațiilor unor molecule mai complicate de hidrocarburi saturate, cum ar fi, de exemplu, molecula de propan C_3H_{10}, de butan C_4H_{12} și de pentan C_5H_{14}, interpretîndu-se satisfăcător spectrele lor de vibrație pe baza utilizării rezultatelor calculului vibrațiilor CH_4 și C_2H_6. Cu acest prilej s-a utilizat sistemul constantelor de forță obținute pentru CH_4 și C_2H_6, adăugîndu-se numai un număr mic de constante suplimentare. De regulă, se obține o concordanță satisfăcătoaie între valorile calculate ale frecvențelor și cele observate ; abaterile nu depășesc, în general, 10–20 cm^{-1}.

Calcule similare pentru propan, butan și alte cîteva molecule de hidrocarburi saturate au fost efectuate de către Stepanov (vezi [55], vol. 1, cap. 14), iar apoi de către alți oameni de știință sovietici, în particular de Sușcinski și Podlovcenko, care, pentru rezolvarea ecuațiilor seculare de grad superior, au utilizat mașini electronice de calcul [314]. La constantele (23.81) și (23.84) se adaugă cu acest prilej constanta unghiului C – C – C, $k_\gamma = 1{,}1 \cdot 10^6$ cm^{-2}, constanta de interacțiune A_γ dintre legăturile C–C și unghiurile adiacente C–C–C și constantele de interacțiune $l_{\gamma\gamma}$ și $l_{\gamma\beta}$ dintre unghiurile C–C–C și unghiurile adiacente C–C–C și C–C–H ; în calcule se ia $A_\gamma = A_\beta = A$ și $l_{\gamma\gamma} = l_{\gamma\beta} = l$. Au fost calculate frecvențele vibrațiilor și interpretate spectrele unor serii de hidrocarburi saturate conținînd atomi de halogeni, în particular cele ale derivaților halogenosubstituiți ai metanului. Pentru derivații halogenosubstituiți ai metanului au fost de asemenea calculate intensitățile și polarizările în spectrele de vibrație pe baza schemei de aditivitate (vezi § 23.2, p. 818) [322].

Tabela 23.5

Frecvențele vibrațiilor moleculelor de benzen și deuterobenzen (în cm^{-1})

Tipul de simetrie	Felul vibrațiilor	C_6H_6 observat	C_6H_6 calculat	C_6D_6 observat	C_6D_6 calculat
A_{1g}	Q	992	990	943	947
A_{1g}	q	3062	3062	2293	2292
A_{2g}	β	1326	1319	1037	1041
E_{2g}	γ	606	600	577	571
E_{2g}	β	1178	1170	867	854
E_{2g}	Q	1596	1589	1552	1566
E_{2g}	q	3047	3049	2265	2265
B_{1u}	γ	1010	1008	963	965
B_{1u}	q	3060	3059	2290	2289
B_{2u}	β	1110	1099	825	831
B_{2u}	Q	1648	1655	1577	1568
E_{1u}	Q	1037	1024	813	817
E_{1u}	β	1485	1480	1333	1320
E_{1u}	q	3080	3074	2290	2306
B_{2g}	neplane	703	705	601	599
B_{2g}	neplane	985	983	827	829
E_{2g}	neplane	849	844	662	665
A_{2u}	neplane	671	669	496	497
E_{2u}	neplane	405	405	352	354
E_{2u}	neplane	970	970	793	792

În afară de hidrocarburile saturate s-a reușit să se calculeze cu succes frecvențele vibrațiilor și să se interpreteze spectrele și pentru alte clase de combinații organice. Ne vom mai opri la spectrele de vibrație ale celei mai simple hidrocarburi aromatice : benzenul C_6H_6.

Calculul și interpretarea cea mai completă a spectrelor de vibrație ale benzenului și a unei serii de derivați ai acestuia au fost efectuate de către Kovner și colaboratori [312].

Molecula de benzen are 30 de grade de libertate de vibrație (numărul atomilor $N = 12$, $3N - 6 = 30$). Dintre acestea, 21 de grade de libertate corespund vibrațiilor plane și 9 grade de libertate celor neplane. Molecula

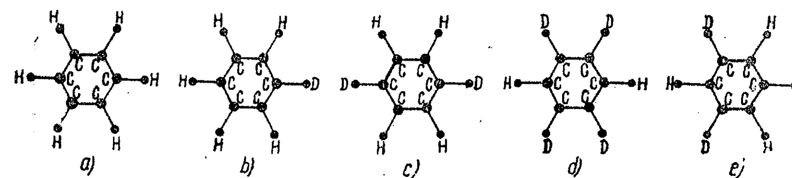


Fig. 23.10. – Molecula de benzen și derivații ei deuterosubstituiți : a – C_6H_6 ; b – C_6H_5D ; c – $C_6H_4D_2$; d – $C_6H_2D_4$; e – $C_6H_3D_3$.

se bucură de simetria D_{6h}, pentru care se obțin 14 frecvențe ale vibrațiilor plane și șase frecvențe pentru cele neplane, și anume

$$\left.\begin{aligned} &\text{oscilații plane} \quad 2A_{1g} + A_{2g} + 4E_{2g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_{1u}, \\ &\text{oscilații neplane} \quad 2B_{2g} + E_{2g} + A_{2u} + 2E_{2u}. \end{aligned}\right\} \quad (23.85)$$

Vibrațiile pare sînt active în efect Raman, iar cele impare în absorbția în infraroșu.

În tabela 23.5 sînt prezentate rezultatele calculului și interpretarea spectrelor benzenului C_6H_6 și a deuterobenzenului C_6D_6.

În același timp, Kovner a calculat și a interpretat și spectre de vibrație pentru o serie de molecule parțial deuterizate : C_6H_5D cu simetria C_{2v}, $C_6H_2D_4$ și $C_6H_4D_2$ cu simetria D_{2h} și $C_6H_3D_3$ cu simetria D_{3h} (fig. 23.10). A fost găsit sistemul constantelor de forță ale benzenului ; pentru legăturile C–H și C–C constantele s-au constatat a fi $k_q = 8{,}63 \cdot 10^6$ cm^{-2} și $k_Q = 11{,}36 \cdot 10^6$ cm^{-2}. Ultima valoare este mai mare decît valoarea k_Q pentru legătura simplă C–C, egală aproximativ cu 7 (vezi (23.84)), și mai mică decît valoarea k_Q pentru legătura dublă, egală aproxinativ cu 14, așa cum ne puteam aștepta ca urmare a caracterului intermediar (între simplă și dublă) al legăturii în cazul benzenului (vezi § 26.4, p. 964).

§ 23.6. SPECIFICITATEA ÎN SPECTRELE DE VIBRAȚIE

Importanța cea mai mare a studiului spectrului de vibrație constă în stabilirea legăturii dintre aceste spectre și structura moleculei, fapt care se traduce în primul rînd prin existența unor frecvențe caracteristice de vibrație (vezi § 21.2, p. 733, de asemenea § 23.5, p. 842) pentru anumite legături și unghiuri și diverse combinații dintre acestea, cum și pentru diversele grupe din moleculă și pentru diferitele structuri spațiale. Existența frecvențelor caracteristice constituie baza utilizării spectrelor de vibrație în scopul analizei structurale, adică pentru determinarea structurii moleculei

54 – c. 168

și pentru analiza spectrală în înțelesul îngust al cuvîntului, adică pentru determinarea compoziției amestecurilor.

Drept trăsături caracteristice pot servi atît frecvențele vibrațiilor înseși (frecvențele bandelor infraroșii de absorbție și frecvențele liniilor Raman), cît și valorile intensităților bandelor infraroșii de absorbție și valorile intensităților și polarizărilor liniilor Raman, de asemenea valorile lărgimilor de bande sau linii. În felul acesta, în afara parametrului de bază — frecvența vibrațiilor — pot exista și alți parametri caracteristici, și cel mai corect ar fi să se vorbească despre bande și linii caracteristice care se bucură de un ansamblu de parametri caracteristici.

Trebuie avut în vedere faptul că deseori prin frecvențe în spectrele de vibrație nu se înțeleg valorile frecvențelor, ci anumite tranziții de vibrație, de exemplu atunci cînd se vorbește despre frecvența unui tip de simetrie dată. În mod corespunzător, prin frecvențe caracteristice se poate înțelege o bandă sau o linie cu toate caracteristicile ei aferente — banda sau linia caracteristică.

Unui element structural dat din moleculă, de exemplu grupelor CH_2 sau CH_3 sau unor anumite tipuri de ramificații ale lanțurilor carbonice, îi poate corespunde nu o singură bandă sau linie, ci un ansamblu stabil caracteristic de linii și bande, putîndu-se astfel introduce noțiunea de elemente structurale caracteristice ale moleculei [313], care se manifestă în spectrele de vibrație. Din punct de vedere fizic, evidențierea unor asemenea elemente structurale se bazează pe faptul că acestora le corespund anumite grupuri de vibrații, care se descoperă în spectrele de vibrație după existența ansamblului caracteristic de linii sau bande.

Specificitatea bandelor infraroșii și a liniilor Raman cum și a ansamblurilor lor este legată de specificitatea vibrațiilor normale înseși ale moleculei. Vibrația poate fi *caracteristică* pentru o anumită coordonată sau pentru un grup de coordonate (adică poate corespunde unei anumite legături, unui anumit unghi sau ansamblului lor) *din punctul de vedere al frecvenței*, adică frecvența își păstrează valoarea în diverse molecule în cazul în care există aceste coordonate, și *din punctul de vedere al formei*, adică în cazul vibrației considerate pot varia numai coordonatele corespunzătoare. Trebuie subliniat faptul că, chiar dacă după formă vibrația nu este caracteristică și cu prilejul variației unei anumite coordonate variază și altele, ea poate fi totuși aproximativ carcteristică ca frecvență. De exemplu cu ocazia variației legăturilor, de cele mai multe ori variază apreciabil și unghiurile alăturate, însă în acest caz frecvența poate depinde în mică măsură de variația acestor unghiuri, adică interacțiunea legăturii cu unghiul vecin poate influența în mică măsură frecvențele vibrației legăturii și avem în felul acesta o vibrație de valență caracteristică ca frecvență. Bandele de absorbție în infraroșu și liniile Raman pot fi *caracteristice ca intensitate*, cu alte cuvinte intensitățile se pot păstra în molecule diferite. În general vorbind, valorile intensitățilorsînt mult mai sensibile decît valorile frecvențelor față de forma vibrațiilor și, în lipsa specificității vibrațiilor ca formă, poate să nu aibe loc specificitatea din punctul de vedere al intensității atunci cînd se păstrează specificitatea din punctul de vedere al frecvenței. De exemplu, vibrația

dublei legături C = O (legătura carbonilică) din moleculele organice este aproximativ caracteristică ca frecvență, care variază de la o combinație la alta cam între limitele 1 550 și 1 800 cm^{-1}, și nu este caracteristică ca intensitate, care pentru liniile Raman variază de zeci de ori; în particular, dacă se trece de la molecula de acetonă CH_3COCH_3 la molecula de benzofenonă $C_6H_5COC_6H_5$, frecvența legăturii C = O variază numai cu 50 cm^{-1} (de la 1 708 la 1 653 cm^{-1}), iar intensitatea liniei Raman corespunzătoare crește de aproximativ 20 de ori [323].

Trebuie avut în vedere faptul important că concluziile cu privire la structura moleculelor se pot trage nu numai pe baza specificității vibrațiilor, ci și pe baza abaterilor de la specificitate, care, în general vorbind, sînt diferite în funcție de elemente structurale cu care interacționează elementul structural dat. Exemplul citat al acetonei și benzofenonei ilustrează cît se poate de bine acest lucru. În felul acesta, dacă după prezența bandelor sau liniilor caracteristice se pot trage concluzii cu privire la existența în moleculă a anumitor elemente structurale, după variațiile parametrilor acestor bande sau linii se pot trage concluzii cu privire la influențele dintre diversele elemente structurale.

Elementele caracteristice cele mai stabile se observă atunci cînd există o specificitate a vibrațiilor după formă, și mai ales în cazul vibrațiilor cu prilejul cărora variază numai o singură legătură sau un anumit unghi, ceea ce, de regulă, este rezultatul micimii interacțiunii dintre coordonata respectivă și celelalte.

Noțiunea de specificitate a vibrațiilor și criteriile de specificitate au fost analizate în amănunt de către Maianț [306], [55 a]. Menționăm că drept măsură a specificității vibrației anumitei legături sau unghi după frecvență poate fi luat raportul

$$p = \frac{D_{\lambda\lambda} - \nu_\lambda^2}{D_{\lambda\lambda}}, \qquad (23.86)$$

unde $D_{\lambda\lambda}$ este coeficientul diagonal de interacțiune totală, care la limită, în cazul lipsei interacțiunii dintre diversele coordonate ($D_{\lambda\mu} = 0$ pentru $\lambda \neq \mu$, vezi (21.126)), este egal cu pătratul ν_λ^2 al frecvenței vibrației corespunzătoare (amănunte vezi în [55], vol. 2, p. 360).

Actualmente există un material apreciabil privind specificitatea vibrațiilor și sînt găsite frecvențele caracteristice ale diverselor tipuri de legături și elemente structurale care conțin două sau mai multe legături. Într-un mare număr de cazuri sînt stabilite și variațiile acestor frecvențe caracteristice, după moleculele în a căror compoziție intervine elementul structural respectiv.

În tabela 23.6 sînt prezentate frecvențele caracteristice pentru o serie de legături și pentru elemente structurale mai complicate. Datele privind bandele și liniile caracteristice pot fi utilizate pentru analiza structurală a diverselor clase de combinații.

Pentru hidrocarburile saturate din seria parafinică, trăsăturile caracteristice necesare pentru analiza structurală au fost găsite de către Stepanov [55]. Sușcinski a elaborat schema analizei structurale pe baza spectrelor Raman, atît pentru parafine, cît și pentru naftene și pentru hidrocarburile nesaturate, bazîndu-se pe relevarea elementelor structurale caracteristice, [313], [64], [65].

Tabela 23.6

Frecvențele caracteristice ale vibrațiilor

Nr. crt.	Legături	Molecule și grupări	Frecvențe, cm^{-1}
		Legături cu hidrogenul	
1	C–H	Combinații alifatice $R_1R_2R_3CH$	2890±10
2	$C<^{H}_{H}$	Combinații alifatice $R_1R_2CH_2$	2926±10 2853±10 1465±20
3	$C\begin{smallmatrix}H\\H\\H\end{smallmatrix}$	Combinații alifatice RCH_3	2962±10 2872±10 1450±20 1375±5
4	C–H	Alchene –CH=CH– (*trans*)	3040÷3010 970÷960 1310÷1295
5	C–H	Alchene –CH=CH– (*cis*)	3040÷3010 ~690
6	C–H	Alchene $-CH=CH_2$ (vinil)	3040÷3010 3095÷3075 995÷ 985 915÷ 905 1420÷1410 1300÷1290
7	C–H	Alchene $CR_1R_2=CH_2$	3095÷3075 895÷ 885 1420÷1410
8	C–H	Alchene $CR_1R_2=CHR_3$	3040÷3010 840÷ 790
9	C–H	≡C–H C_2H_2, HCN	3300
10	C–H	Combinații aromatice	~3030
		a) cinci atomi vecini de hidrogen nesubstituiți	770÷ 730 710÷ 690
		b) patru atomi de hidrogen nesubstituiți	770÷ 735
		c) trei atomi de hidrogen nesubstituiți	810÷ 750
		d) doi atomi de hidrogen nesubstituiți	860÷ 800
		e) un atom de hidrogen nesubstituit	900÷ 860
11	N–H	Amine secundare R_1R_2NH	3500÷3300 1650÷1550
12	$N<^{H}_{H}$	Amine primare RNH_2	3500÷3400 3400÷3300 1650÷1590

Tabela 23.6 (continuare)

Nr. crt.	Legături	Molecule și grupări	Frecvențe cm^{-1}
13	O–H	Alcooli	
		1) Grupul OH liber	3650÷3590
		2) Grupul OH legat prin punte de hidrogen	3570÷2500
14	P–H	Combinații fosfororganice	2440÷2350
15	S–H	Combinații organice care conțin sulf	2600÷2550
16	Si–H	Combinații organice care conțin siliciu	2300÷2100
		Legături simple	
17	C–F	Derivați cu fluor ai combinațiilor organice	1400÷1000
18	C–Cl	Derivați cu clor ai combinațiilor organice	800÷ 600
19	C–Br	Derivați cu brom ai combinațiilor organice	600÷ 500
20	C–J	Derivați cu iod ai combinațiilor organice	~500
21	C–S	Combinații organice care conțin sulf	700÷ 570
22	C–N	Amine aromatice primare	1340÷1250
23	C–N	Amine aromatice secundare	1350÷1280
24	C–N	Amine aromatice terțiare	1360÷1310
25	C–O	CH_3OH	1034
26	O–O	H_2O_2	877
27	N–N	$H_2N\cdot NH_2$	876
28	C–C	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-$	1250± 5 1250÷1200
29	C–C	$(CH_3)_2CH-CH_2$	1170± 5 1170÷1140
30	C–C	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$	~ 950 ~1140 ~1170
31	C–C	$-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$	~ 925 1250÷1200

Tabela 23.6 *(continuare)*

Nr. crt.	Legături	Molecule şi grupări	Frecvenţa cm^{-1}
		Legături duble	
32	C=C	(H)(R)C=C(H)(H)	1648÷1638
33	C=C	$(R_1)(R)C=C(H)(H)$	1658÷1648
34	C=C	$(H)(R)C=C(R_1)(H)$	1678÷1668
35	C=C	$(H)(R)C=C(H)(R_1)$	1662÷1652
36	C=C	$(R_1)(R_2)C=C(H)(R)$	1675÷1665
37	C=C	$(R)(R_1)C=C(R_2)(R_3)$	1675÷1665
38	C=C	Legătură conjugată cu fenilul	~1625
39	C=C	Legătură conjugată cu C=O sau C=C	–1600
40	C=O	Aldehide alifatice saturate (H)(R)C=O	1740÷1720
41	C=O	Aldehide nesaturate	1705÷1660
42	C=O	Cetone substituite cu lanţ deschis (R)(R)C=O	1725÷1705
43	C=O	Cetone nesaturate	1685÷1663
44	C=O	Arilcetone C_6H_5–C(=O)–R	1700÷1680
45	C=O	α-Dicetone –C(=O)–C(=O)–	1730÷1710
46	C=O	β-Dicetone (fenolice) –C(=O)–CH_2–C(=O)–	1640÷1540

Tabela 23.6 *(continuare)*

Nr. crt.	Legături	Molecule şi grupări	Frecvenţe cm^{-1}
47	C=O	Acizi alifatici saturaţi (HO)(R)C=O	1725÷1700
48	C=O	Acizi carbonici aromatici	1700÷1680
49	C=O	Eteri normali superiori saturaţi (RO)(R)C=O	1750÷1735
50	C=N	Combinaţii cu lanţ deschis	1690÷1640
51	C=N	Combinaţii α, β-nesaturate cu lanţ deschis	1680÷1630
52	C=N	Combinaţii ciclice conjugate	1660÷1480
53	N=N	–N=N–	1630÷1575
54	N=O	Nitriţi –O–N=O a) forma *trans* b) forma *cis*	 1681÷1655 1625÷1613
55	–O–N(=O)(→O)	Nitraţi R–O–NO_2	1650÷1610 1300÷1250
56	N(=O)(→O)	R–NO_2	1560÷1500 1370÷1300
57	S=O	Sulfoxizi –S=O	1060÷1020
58	S=O	Sulfone –SO_2–	1160÷1140 1350÷1300
		Legături triple	
59	C≡C	R–C≡C–H	2140÷2100
60	C≡C	R–C≡C–R	2260÷2190
61	C≡N	Nitrili –C≡N	2300÷2210
62	N≡N	Azide	2160÷2120
		Sisteme ciclice	
63		Derivaţi ai ciclopropanului CH_2 / CH_2—CH_2	865 1020÷1000
64		Derivaţi ai ciclobutanului	1000÷ 866
65		Derivaţi ai ciclohexanului	1005÷ 925 1055÷1000

Menționăm că pentru parafine se reușește să se distingă diverșii izomeri după trăsăturile caracteristice ale diverselor ramificații ale lanțurilor carbonice. Există particularități caracteristice în cazul existenței unor atomi

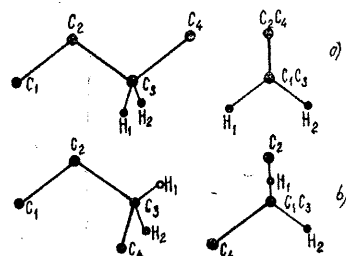


Fig. 23.11. — Izomerii de rotație ai butanului : *a* — forma trans ; *b* — forma rotită.

cuaternari de carbon (ramificație de tipul $\mathrm{C-\overset{\overset{\large C}{|}}{\underset{\underset{\large C}{|}}{C}}-}$) a unor atomi terțiari vecini (ramificație de tipul $\mathrm{C-\overset{\overset{C}{|}}{C}-\overset{\overset{C}{|}}{C}-C}$) și a unor atomi terțiari neadiacenți (ramificații de tipul $\mathrm{C-\overset{\overset{C}{|}}{C}-C}$). Utilizînd spectrele de vibrație, putem deosebi, în afară de izomeri cu structuri diferite, diverși izomeri de rotație (vezi § 18.1, p. 602), care diferă prin rotația reciprocă a grupelor în jurul legăturilor simple. Drept exemplu pot servi izomerii de rotație ai butanului normal, C_4H_{10} (fig. 23.11). Spectrele de vibrație ale diverșilor izomeri de rotație se deosebesc prin aceea că pentru unele vibrații frecvențele capătă alte valori ; tocmai acest fapt permite să se distingă asemenea izomeri [55], [62].

24

Stările electronice și legătura chimică în moleculele biatomice

§ 24.1. PROPRIETĂȚILE STĂRILOR ELECTRONICE ALE MOLECULELOR ȘI LEGĂTURA CHIMICĂ

Este natural să începem analiza celor mai dificile probleme din spectroscopia moleculară — stările electronice și spectrele electronice ale moleculelor, ca și analiza vibrațiilor moleculelor și a spectrelor de vibrație — cu cazul moleculelor biatomice.

Molecula biatomică reprezintă un sistem format din două nuclee și un anumit număr de electroni care interacționează atît cu nucleele, cît și între ei, fapt care determină proprietățile stărilor electronice ale moleculei. Pentru caracterizarea stărilor electronice sînt importante, pe de o parte, proprietățile de simetrie care permit clasificarea acestor stări, iar pe de altă parte dependența energiei electronice a moleculei de distanța dintre nuclee, cu alte cuvinte aspectul curbelor de energie potențială. Dacă cu ocazia analizării vibrațiilor moleculei am pornit de la existența unei stări electronice stabile, adică de la *o curbă de atracție* cu un minim corespunzător distanței de echilibru dintre nuclee, la analiza proprietăților stărilor electronice este necesar ca pe lîngă stările stabile să luăm în considerare și pe cele nestabile, adică *curbele de repulsie* (vezi § 17.3, p. 568).

Cu ocazia apropierii a doi atomi în interacțiune pot lua naștere atît stări stabile cît și stări nestabile : în primul caz ia naștere o legătură chimică, iar în cel de-al doilea caz o astfel de legătură nu apare ; cu toate acestea, în momentul apropierii atomilor ei pot fi tratați ca o moleculă nestabilă și să caracterizăm într-un anumit fel starea ei electronică, de exemplu făcînd apel la proprietățile de simetrie.

Este important de remarcat faptul că problema stabilității stărilor electronice ale moleculei este o problemă de *legătură chimică*. De aceea cercetarea stărilor electronice ale moleculelor prin metode spectroscopice are o mare importanță pentru teoria legăturii chimice și invers, proprietățile stărilor electronice ale moleculelor nu pot fi studiate separat de teoria legăturii chimice.

Pentru caracterizarea stărilor electronice ale moleculelor (atît biatomice, cît și poliatomice) există două căi. Putem să analizăm starea moleculei ca un întreg sau, pornind de la proprietățile diverșilor electroni din mole-

culă, să analizăm configurația electronică a moleculei, păturile ei electronice. Aceste două căi sînt analoge tratărilor corespunzătoare din teoria spectrelor atomice, unde putem dintr-o dată caracteriza starea atomului în ansamblu și putem trata configurația electronică a atomului pornind de la proprietățile diverșilor electroni. Am văzut ce importanță deosebită pentru studiul spectrelor atomice prezintă cea de-a doua cale de abordare a problemei. Întreaga teorie a spectrelor atomice se bazează pe caracterizarea aproximativă a stărilor electronice cu ajutorul anumitor ansambluri de numere cuantice și pe considerarea pentru fiecare configurație electronică a compunerii momentelor orbitale și de spin în conformitate cu modelul vectorial. Imaginea păturilor electronice ale atomilor constituie o bună aproximare a realității. Pentru molecule, în afară de a doua cale, destul de fructuoasă pentru tratarea stabilității stărilor electronice și a legăturii chimice, un rol important îl joacă și prima cale, cu ajutorul căreia starea electronică a moleculei se caracterizează în ansamblu, fără a se proceda la analiza detaliată a configurațiilor electronice. Însăși noțiunea de pături electronice moleculare este în general o aproximare mai grosieră decît în cazul atomilor ; această aproximare dă, în primul rînd, o descriere calitativă. În mare măsură, un caracter calitativ are și teoria legăturii chimice. Rezolvarea destul de riguroasă a problemei privind legătura chimică este practic realizabilă, prin metode nu prea dificile, numai pentru cazurile cele mai simple : al moleculei de hidrogen H_2 și al celei a ionului respectiv H_2^+. De observat că și în acest caz, al moleculei de hidrogen, interacțiunea dintre electroni joacă un rol substanțial la formarea legăturii chimice. Pentru molecule biatomice și poliatomice mai complicate, care conțin un număr mare de electroni, sîntem nevoiți să ne limităm numai la aproximări grosiere. Aceste aproximări permit să se înțeleagă o serie de proprietăți ale stărilor electronice ale moleculei, să se determine dacă aceste stări sînt sau nu sînt stabile, să se lămurească particularitățile esențiale ale legăturii chimice, însă ele sînt total inutilizabile în calcule suficient de riguroase.

În studiul stărilor electronice ale moleculelor, un rol important îl joacă posibilitatea separării aproximative a electronilor din moleculă în electroni aparținînd unor atomi distincți și electroni aparținînd moleculei în ansamblu și formînd păturile electronice moleculare. Această clasificare este esențială la tratarea celor două tipuri fundamentale ale legăturii chimice : heteropolare, sau ionice, și homeopolare, sau atomice. În cazul *legăturii ionice*, atomii electronegativi cedează electronii excedentari (din afara păturilor complete) atomilor electropozitivi. Ca urmare iau naștere ioni cu pături complete, care se mențin prin forțe electrostatice de atracție. În acest caz, interacțiunea ionilor poate fi tratată aproximativ ca o interacțiune dintre sarcini punctuale. Fiecare electron dintr-o astfel de moleculă ionică aparține unuia dintre ioni. Un exemplu tipic de moleculă ionică îl oferă molecula NaCl, care poate fi privită aproximativ ca fiind formată din ionul Na^+ și ionul Cl^-, cu pături electronice complete $2p^6$ și respectiv, $3p^6$; electronul $3s$ al atomului Na, cu configurația normală $2p^6\,3s$, trece la atomul Cl, cu

configurația normală $3p^5$, formînd pătura $3p^6$. În cazul cel mai important al *legăturii homeopolare*, electronii exteriori ai atomilor, care formează molecula, încep să aparțină moleculei ca atare*, devin *electroni moleculari*. Pentru tratarea legăturii homeopolare este necesar să introducem reprezentările cuantice. Un exemplu tipic de legătură homeopolară îl oferă legătura chimică din molecule formate din doi atomi identici. De aceea la baza teoriei legăturii homeopolare stă tratarea ionului moleculei de hidrogen și mai ales al moleculei neutre de hidrogen, în care la formarea legăturii chimice participă doi electroni, cîte unul la fiecare dintre atomi, care însă încep să aparțină moleculei privite în ansamblu. Trebuie subliniat că legătura ionică și cea homeopolară reprezintă cazuri extreme, care se pot realiza cu o exactitate mai mare sau mai mică ; sînt posibile cazuri intermediare, destul de depărtate de aceste două cazuri-limită.

Concomitent cu formarea moleculelor cu legături chimice destul de stabile — ionice, homeopolare și intermediare — există posibilitatea formării unor molecule mult mai puțin stabile, pe seama forțelor moleculare de polarizare, denumite frecvent *forțe Van der Waals*, deoarece ele se iau în considerare la scrierea ecuației de stare Van der Waals. Tratarea acestui tip de legătură prezintă un oarecare interes, legat de cercetarea spectroscopică a unor molecule foarte nestabile, în particular a moleculelor biatomice de mercur, cadmiu și zinc. Forțele Van der Waals sînt slabe în comparație cu *forțele chimice*, care determină formarea moleculelor stabile, de ale căror stări electronice ne vom ocupa în cele ce urmează. Cu acest prilej, atenția principală va fi îndreptată asupra stărilor electronice ale moleculelor cu legătură homeopolară.

Vom începe expunerea noastră cu caracteristicile stărilor electronice ale moleculei biatomice luate ca un întreg și vom trata problema clasificării acestor stări, cum și corespondența dintre acestea și stările electronice ale atomilor din care este constituită molecula (§ 24.2 și 24.3). Vom trece apoi la caracterizarea aproximativă a diverșilor electroni din moleculă, aplicîndu-le principiul lui Pauli, fapt care va permite stabilirea numărului electronilor din păturile electronice moleculare și determinarea stărilor posibile ale moleculei cu diverse configurații electronice (§ 24.2 și 24.5). În ultimele paragrafe ale capitolului 24 (§ 24.6—24.9) vor fi tratate problemele de stabilitate ale stărilor electronice ale moleculei și teoria legăturii chimice, mai întîi pentru sistemele cele mai simple — al ionului moleculei de hidrogen H_2^+ și al moleculei de hidrogen H_2 —, iar după aceea și pentru alte molecule biatomice mai complicate. Analiza acestor probleme are o mare importanță și pentru teoria moleculelor poliatomice (vezi cap. 26). Proprietățile diverselor legături chimice dintre atomii vecini ai unei molecule poliatomice sînt asemănătoare în mare măsură cu proprietățile legăturii chimice dintr-o moleculă biatomică ; am întîlnit o astfel de asemănare cu ocazia studiului specificității vibrațiilor diverselor legături din molecule complicate. Spectrelor electronice ale moleculelor biatomice, structurii lor

* În cazul moleculelor poliatomice — diverselor legături sau ansambluri de legături ; amănunte vezi în cap. 26, p. 962.

de vibrație și de rotație le este consacrat capitolul 25. Tot acolo se analizează interacțiunea dintre mișcările electronice și de rotație din aceste molecule. Ultima chestiune, deși se referă la caracterizarea stărilor electronice ale moleculelor biatomice, este totuși mai particulară decît celelalte chestiuni analizate în capitolul 24; de ea se leagă în mod direct problema structurii de rotație a bandelor electronice de vibrație.

§ 24.2. CLASIFICAREA STĂRILOR ELECTRONICE ALE UNEI MOLECULE BIATOMICE LUATE CA UN ÎNTREG

Clasificarea stărilor electronice ale moleculelor biatomice este determinată în primul rînd de existența simetriei axiale, a axei de simetrie de ordin infinit C_∞, care trece prin nucleele moleculei. După cum știm, o asemenea axă se întîlnește nu numai la o moleculă biatomică, ci și la oricare moleculă poliatomică liniară, de aceea rezultatele care decurg din existența simetriei axiale sînt valabile pentru oricare molecule liniare.

Din punctul de vedere al clasificării generale a configurațiilor de echilibru după simetria lor, moleculele liniare pot aparține la două grupuri punctuale (vezi § 18.4, p. 620): la grupul $C_{\infty v}$ și la grupul $D_{\infty h}$. În primul caz, mai general, molecula are o axă de simetrie C_∞ (cu ocazia rotației C_φ în jurul acestei axe cu un unghi arbitrar φ ea se transformă identic) și un număr infinit de plane de simetrie σ_v, care trec prin această axă*. Aceste elemente de simetrie C_∞ și σ_v există pentru oricare molecule liniare. Drept exemplu pot servi toate hidrurile biatomice (HCl, LiH, NaH, CaH, HgH ș.a.m.d.), CO, NO, radicalii CH, NH, iar dintre moleculele poliatomice, HCN, OCS. În cel de-al doilea caz, molecula prezintă suplimentar un centru de simetrie i și un plan de simetrie σ_h, care trece prin centrul de simetrie și este perpendicular pe axa moleculei (de asemenea o axă de oglindire-rotație S_∞ și un număr infinit de axe de ordinul al doilea C_2, perpendiculare pe axa C_∞). O simetrie $D_{\infty h}$ prezintă toate moleculele biatomice formate din două nuclee identice (molecule homonucleare), de exemplu H_2, O_2 și N_2 și moleculele poliatomice liniare care conțin perechi de nuclee identice dispuse simetric, de exemplu CO_2, C_2H_2, C_2N_2, C_4H_2.

Existența unei axe de simetrie de ordin infinit C_∞ duce la faptul că proiecția momentului cinetic pe această axă se conservă. Această proiecție se cuantifică în conformitate cu legea generală (2.12) și capătă anumite valori. Analog modului de clasificare a stărilor electronice ale atomilor, ca urmare a simetriei sferice, bazată pe cuantificarea momentului cinetic, clasificarea stărilor electronice ale moleculelor liniare este bazată pe cuantificarea proiecției momentului cinetic.

* Plane verticale de simetrie (v), în cazul așezării verticale a axei de simetrie. În figuri însă, de multe ori, axa moleculei liniare se reprezintă printr-o dreaptă orizontală, așa cum se vede din figura 18.1 (p. 599).

În cazul atomului, tipic este cazul cuplajului normal, cînd se cuantifică momentul cinetic orbital total **L** și momentul cinetic de spin total **S**. Menționăm existența în acest caz a faptului, important pentru noi, că asupra momentului de spin total **S** acționează direct numai cîmpurile magnetice, iar asupra momentului orbital total **L** și cîmpurile electrice; de remarcat că, de regulă, acțiunea cîmpurilor electrice este mai substanțială decît acțiunea cîmpurilor magnetice.

În moleculă, ca și în atom, există interacțiuni electrostatice și magnetice între electroni, care conduc la compunerea vectorială a momentelor cinetice. Însă, spre deosebire de atom, într-o moleculă liniară există un cîmp electric cu simetrie axială și nu sferică, ca în cazul atomului. Acest cîmp acționează (și în general destul de intens) asupra momentului orbital total, provocînd din punct de vedere intuitiv precesia acestuia în jurul axei cîmpului, adică în jurul axei moleculei. Ca urmare, momentul orbital total încetează a se cuantifica și se conservă numai cuantificarea proiecției lui L_z pe axa moleculei:

$$L_z = m_L, \; m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad (24.1)$$

Energia stării depinde în mare măsură de m_L și anume numai de valoarea absolută a lui m_L. Aceasta corespunde reprezentărilor intuitive, conform cărora în cîmp electric ambele sensuri de rotație ale electronilor în jurul axei pot avea loc în mod egal*. Se obișnuiește să se noteze valoarea absolută a proiecției momentului orbital total pe axa moleculei cu Λ. Numărul cuantic Λ ia valorile întregi

$$\Lambda = |m_L| = 0, 1, 2, \ldots \qquad (24.2)$$

și joacă în clasificarea stărilor electronice ale moleculelor liniare același rol ca și numărul cuantic L pentru clasificarea stărilor electronice ale atomilor. Prin analogie cu notațiile $S, P, D, \ldots$ a stărilor cu $L = 0, 1, 2, \ldots$ stările avînd valori consecutive ale lui Λ se notează de obicei, cu literele grecești majuscule:

$$\begin{matrix} \Lambda = 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \ldots \\ \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & \Gamma \ldots \end{matrix} \qquad (24.3)$$

Practic, pentru molecule biatomice avem de-a face cu valori ale lui Λ care nu depășesc 2; de cele mai multe ori se întîlnesc stări normale cu $\Lambda = 0$ adică stări Σ, și stări excitate cu $\Lambda = 0$ și $\Lambda = 1$, adică stări Σ și Π. Aceasta se poate înțelege analizînd păturile electronice moleculare, lucru care va fi efectuat în cele ce urmează (vezi § 24.4, p. 867).

Ca urmare a faptului că pentru $\Lambda \neq 0$ sînt posibile două valori ale proiecției, pozitivă și negativă, $m_L = \Lambda$ și $m_L = -\Lambda$, nivelele de energie cu $\Lambda \neq 0$ sînt dublu degenerate. Dimpotrivă, nivelele $\Sigma(\Lambda = 0)$ sînt nedegenerate.

* Echivalența sensurilor opuse de rotație este perturbată de rotația moleculei, fapt care conduce la despicarea nivelelor (dedublarea Λ, vezi mai jos § 25.4, p. 915).

Spre deosebire de momentul orbital total, momentul de spin total asupra căruia cîmpul electric axial simetric nu acționează, de regulă se păstrează aproximativ și se cuantifică în mod obișnuit. Ca și atomul, molecula se caracterizează printr-o anumită valoare a numărului cuantic de spin S. Pentru o valoare dată S, momentul de spin total se poate orienta în $\varkappa = 2S + 1$ moduri, ceea ce în cazul moleculei, ca și în cazul atomului, determină *multiplicitatea* $\varkappa$ a stărilor electronice. Ca urmare, pot exista stări de singleți $^1\Sigma, ^1\Pi, ^1\Delta, \ldots$ stări de dubleți $^2\Sigma, ^2\Pi, ^2\Delta, \ldots$, de tripleți $^3\Sigma, ^3\Pi, ^3\Delta, \ldots$ ș.a.m.d. Ca și în cazul atomilor, multiplicitatea stărilor se indică cu ajutorul unui indice scris în stînga sus. În ceea ce privește structura fină a nivelelor electronice ale moleculei și rolul interacțiunii spin-orbită analiza acestor chestiuni impune luarea în considerare a rotației moleculei și va fi efectuată în capitolul următor (vezi § 25.4 p. 909). În capitolul de față vom indica multiplicitatea stărilor electronice, însă nu vom lua în considerare despicarea de multipleți.

Cu prilejul clasificării stărilor electronice ale moleculelor liniare, în afară de numărul cuantic Λ un rol important îl joacă caracteristicile legate de existența planelor de simetrie σ_v și, în cazul moleculelor care conțin nuclee identice, a centrului de simetrie i. În raport cu oglindirea în planul de simetrie σ_v care trece prin axa moleculei, stările electronice se împart în pozitive și negative, notate cu semnele + și −.

Pentru stările pozitive, funcția de undă electronică nu-și schimbă semnul la o oglindire în planul σ_v, pentru cele negative îl inversează:

$$\sigma_v \psi_{el}^{+} = \psi_{el}^{+}, \quad \sigma_v \psi_{el}^{-} = -\psi_{el}^{-}. \tag{24.4}$$

Cu ocazia tratării proprietăților funcției de undă totale a moleculei, stările se împart de asemenea în pozitive și negative, însă în acest caz trebuie luate în considerare proprietățile de simetrie atît ale funcției electronice, cît și ale funcției de undă de rotație, vezi mai jos p. 917.

Stările cu $\Lambda = 0$ stările Σ, fiind nedegenerate, sînt fie pozitive (Σ^+), fie negative (Σ^-).

Stările dublu degenerate cu $\Lambda \neq 0$ reprezintă, așa cum se poate arăta (vezi p. 864), un ansamblu de stări pozitive și negative. Dacă se ridică degenerarea (ceea ce se poate întîmpla ca urmare a acțiunii rotației, vezi nota de la p. 861) și nivelul se despică în două, unul dintre subnivele este pozitiv, iar celălalt negativ.

În cazul moleculelor liniare, aparținînd grupului punctual $D_{\infty h}$ și avînd un centru de simetrie, stările electronice se clasifică în raport cu oglindirea în centru în pare și impare, analog situației care are loc pentru stările electronice ale atomilor în raport cu oglindirea în punctul în care se găsește nucleul. Pentru stările electronice ale moleculelor, ca și pentru stările de vibrație, paritatea și imparitatea se notează cu g și u. Fiecare stare electronică este, așadar, fie pară, fie impară, și în mod corespunzător avem stările

$$\begin{matrix} \Sigma_g^+, \ \Sigma_g^-, \ \Pi_g, \ \Delta_g, \ \ldots \\ \Sigma_u^+, \ \Sigma_u^-, \ \Pi_u, \ \Delta_u, \ \ldots \end{matrix} \tag{24.5}$$

Se obțin patru tipuri de stări Σ și cîte două tipuri de stări Π, Δ, ...

Pentru stările pare, funcția de undă electronică nu-și schimbă semnul cu ocazia oglindirii în centrul de simetrie, iar pentru cele impare și-l schimbă:

$$i\psi_{el}^{(g)} = \psi_{el}^{(g)}, \quad i\psi_{el}^{(u)} = -\psi_{el}^{(u)}. \tag{24.6}$$

În afară de proprietățile + și − și de proprietățile g și u ale funcției electronice a moleculelor cu centru de simetrie, putem lua în considerare și o a treia proprietate, legată de acestea două. Dacă introducem un sistem de coordonate x, y, z avînd originea în centrul de simetrie, iar axa z suprapusă peste axa moleculei și dacă considerăm că planul σ coincide cu planul xz (fig. 24.1) atunci pentru coordonatele tuturor electronilor, ca urmare a inversiunii i, avem transformarea

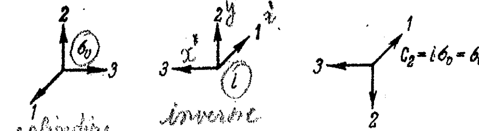


Fig. 24.1. — Legătura dintre proprietățile de simetrie și operațiile σ_v, i și C_2.

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z, \tag{24.7}$$

iar cu ocazia oglindirii σ_v transformarea

$$x'' = x', \quad y'' = -y, \quad z'' = z. \tag{24.8}$$

Ca urmare a inversiunii și oglindirii obținem următoarea transformare a coordonatelor tuturor electronilor:

$$x''' = -x, \quad y''' = y, \quad z''' = -z, \tag{24.9}$$

adică o rotație C_2 cu 180° în jurul axei y, echivalentă pentru funcția electronică cu permutarea nucleelor identice *. Față de operația de permutare a nucleelor identice, stările electronice se împart în simetrice (s) și antisimetrice (a). Pentru primele, la aplicarea operației P funcția electronică nu-și schimbă semnul, pentru cele de-a doua îl inversează:

$$P\psi_{el}^{(s)} = C_2\psi_{el}^{(s)} = \psi_{el}^{(s)}, \quad P\psi_{el}^{(a)} = C_2\psi_{el}^{(a)} = -\psi_{el}^{(a)}. \tag{24.10}$$

În virtutea legăturii (24.7) ÷ (24.9) dintre operațiile i, σ_v și C_2, stările pare pozitive și cele impare negative sînt simetrice, iar stările pare negative și cele impare pozitive sînt antisimetrice:

$$\left.\begin{matrix} g, + \\ u, - \end{matrix}\right\} s, \quad \left.\begin{matrix} g, - \\ u, + \end{matrix}\right\} a. \tag{24.11}$$

* Funcția de undă electronică depinde de coordonatele electronilor față de nucleu. Rotația cu 180° a tuturor electronilor față de centrul de simetrie este echivalentă cu rotația opusă a nucleelor, aceasta din urmă reducîndu-se deci la permutarea lor.

Clasificarea (24.5) a stărilor electronice ale moleculelor liniare coincide în întregime cu clasificarea generală a tipurilor de simetrie pentru grupul $D_{\infty h}$, prezentate în tabela 22.9 (p. 794), valabilă atît pentru stările electronice de vibrație, cît și cele electronice. În această tabelă, în paranteze sînt date valorile admise pentru stările electronice ale moleculei liniare.

În conformitate cu formula (3.38), funcțiile de undă ale operatorului $\hat{L}_z$ al proiecției momentului cinetic orbital sînt de forma

$$\psi_{m_L} = \psi_0 e^{i m_L \varphi} = \psi_0 e^{\pm i\Lambda\varphi}, \tag{24.12}$$

ceea ce dă o funcție $\psi_\Sigma = \psi_0$ pentru $\Lambda = 0$ și două funcții $\psi_\Lambda = \psi_0 e^{i\Lambda\varphi}$ și $\psi_{-\Lambda} = \psi_0 e^{i\Lambda\varphi}$ pentru $\Lambda > 0$. Legea de transformare a funcției $\psi_\Sigma = \psi_0$ dă, în conformitate cu (24.4), (24.6) și (24.10), caracterele prezentate în tabela 22.9 pentru stările nedegenerate Σ, iar legea de transformare concomitentă a funcțiilor $\psi_0 e^{i\Lambda\varphi}$ și $\psi_0 e^{-i\Lambda\varphi}$ caracterele prezentate în tabela 22.9 pentru stările degenerate Π, Δ, Φ, ... (pentru $\Lambda = 1$ se obțin matricele de transformare (22.22). Se poate ușor vedea că, deși funcțiile de undă $\psi_0 e^{i\Lambda\varphi}$ și $\psi_0 e^{-i\Lambda\varphi}$ nu se bucură fiecare în parte de proprietatea de a fi pozitivă sau negativă față de operația σ_v, combinațiile lor liniare

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_0 (e^{i\Lambda\varphi} + e^{-i\Lambda\varphi}) = \sqrt{2}\,\psi_0 \cos;\ \Lambda\varphi \quad \frac{1}{i\sqrt{2}}\psi_0 (e^{i\Lambda\varphi} - e^{-i\Lambda\varphi}) = \sqrt{2}\,\psi_0 \sin \Lambda\varphi \tag{24.13}$$

se bucură de această proprietate. Cu prilejul aplicării operației de oglindire ($\varphi' = -\varphi$), prima din ele nu-și schimbă semnul ($\cos(-\Lambda\varphi) = \cos \Lambda\varphi$), adică este pozitivă iar cea de-a doua își schimbă semnul ($\sin(-\Delta\varphi) = -\sin \Delta\varphi$), adică este negativă. Cu ocazia despicării unui nivel cu o valoare dată Λ sub acțiunea perturbării provocate de rotația moleculei (în cazul dedublării Λ, vezi § 25.4, p. 915), funcții corecte de ordin zero sînt tocmai funcțiile (24.13); dintre cele două subnivele care se obțin, unul este pozitiv (subnivelul descris de funcția de undă $\cos \Lambda\varphi$), iar altul negativ (subnivelul descris de funcția de undă $\sin \Lambda\varphi$).

§ 24.3. CORESPONDENȚA DINTRE STĂRILE ELECTRONICE ALE MOLECULEI LUATE CA UN ÎNTREG ȘI ATOMII CONSTITUENȚI

Fiecare stare electronică dată a unei molecule biatomice stabilă sau nestabilă, rezultă din anumite stări ale atomilor constituenți; în principiu, acestea pot fi stările fundamentale și excitate atît ale atomilor neutri, cît și ale ionilor lor. De cele mai multe ori, starea electronică fundamentală a moleculei ia naștere din stările fundamentale ale atomilor neutri.

Este foarte important faptul că din anumite stări electronice ale atomilor inițiali ia naștere un ansamblu bine determinat de stări electronice ale moleculei; analizînd proprietățile de simetrie, se pot stabili caracteristicile acestor stări: valorile numerelor cuantice Λ și S, caracterul pozitiv sau negativ al stărilor Σ, paritatea sau neparitatea stărilor în cazul moleculei formate din atomi identici [32], [46].

În primul rînd, putem determina cu ușurință valorile Λ ale stărilor moleculei care iau naștere din stările atomilor cu valori date L_1 și L_2 ale momentelor orbitale totale. Doi atomi în interacțiune pot fi tratați ca o moleculă (fig. 24.2), pe axa căreia se proiectează momentele $\mathbf{L}_1$ și $\mathbf{L}_2$:

$$\left.\begin{aligned} m_{L_1} &= L_1,\ L_1 - 1, \ldots, -L_1, \\ m_{L_2} &= L_2,\ L_2 - 1, \ldots, -L_2. \end{aligned}\right\} \tag{24.14}$$

Proiecția totală este $m_{L_1} + m_{L_2}$ iar valoarea ei absolută este Λ, adică

$$\Lambda = |m_{L_1} + m_{L_2}|. \tag{24.15}$$

În felul acesta, Λ capătă valori cuprinse între 0 și $L_1 + L_2$. Stări Σ se obțin de atîtea ori de cîte ori suma $m_{L_1} + m_{L_2}$ se anulează, stările Π de atîtea ori de cîte ori această sumă capătă valorile $+1$ și -1 ș.a.m.d. De

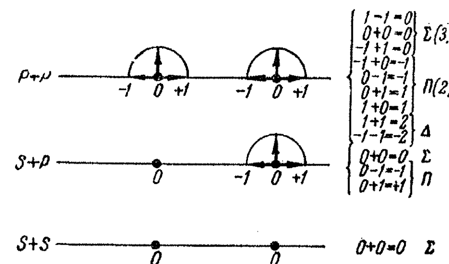


Fig. 24.2. — Valoarea lui Λ pentru o moleculă constituită din atomi aflați în stări S și P.

exemplu, combinarea a două stări atomice S dă numai o singură stare Σ, combinarea stărilor S și P dă cîte o stare Σ și Π, combinarea a două stări atomice P dă trei stări Σ, două stări Π și o stare Δ (fig. 24.2). Valorile posibile ale lui L pentru diverse cazuri sînt date în tabela 24.1.

Pentru stările Σ este necesar să mai cunoaștem semnul lor, pozitiv sau negativ. Așa cum se poate arăta [326], după cum stările atomilor sînt de aceeași paritate sau de paritate opusă, se obțin rezultatele prezentate în tabela 24.1.

Stările pot avea multiplicități diferite pentru fiecare valoare a lui Λ. Cu ocazia formării moleculei, momentele de spin S_1 și S_2 ale atomilor se compun vectorial, dînd spinul total al moleculei $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$, și valorile posibile ale numărului cuantic de spin al moleculei sînt

$$S = S_1 + S_2,\ S_1 + S_2 - 1,\ \ldots,\ |S_1 - S_2|. \tag{24.16}$$

În mod corespunzător multiplicitatea $\varkappa$ a stării moleculei pentru multiplicități date $\varkappa_1$ și $\varkappa_2$ ale stărilor atomilor capătă valorile

$$\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 - 1,\ \varkappa_1 + \varkappa_2 - 3,\ \ldots |\varkappa_1 - \varkappa_2| + 1. \tag{24.17}$$

De exemplu, pentru $\varkappa_1 = \varkappa_2 = 2$ avem $\varkappa = 3,\ 1$; pentru $\varkappa_1 = 3$, $\varkappa_2 = 2$ avem $\varkappa = 4,\ 2$; pentru $\varkappa_1 = \varkappa_2 = 3$ avem $\varkappa = 5,\ 3,\ 1$.

Cu ajutorul tabelei 24.1 și al formulei (24.17) putem determina cu ușurință toate stările moleculei constituite din atomi diferiți și aflați în stări date. De exemplu, din atomi aflați în stările ^2S, și ^2P, situație pe care o întîlnim la formarea hidrurii AlH din atomii normali de hidrogen (termenul

fundamental ^2S) şi aluminiu (termenul fundamental $^2P^0$), se obţin stările $^1\Sigma^+$, $^1\Pi$ şi $^3\Sigma^+$, $^3\Pi$; starea normală a moleculei este starea $^1\Sigma^+$.

Tabela 24.1 şi formula (24.17) se pot utiliza de asemenea şi la molecule constituite din doi atomi identici, însă atunci mai trebuie cunoscută paritatea stărilor. Aici sînt posibile două cazuri.

Tabela 24.1

Stările electronice ale moleculei care se obţin din stările date ale atomilor

Stările atomilor	Stările moleculei
$S + S$	$\Sigma^{\pm}$
$S + P$	$\Sigma^{\mp}$, Π
$S + D$	$\Sigma^{\pm}$, Π, Δ
$P + P$	Σ^+, $\Sigma^{\pm}$, Σ^-, Π, Π, Δ
$P + D$	Σ^+, $\Sigma^{\mp}$, Σ^-, Π, Π, Π, Δ, Δ, Φ
$D + D$	Σ^+, Σ^+, $\Sigma^{\pm}$, Σ^-, Σ^-, Π, Π, Π, Π, Δ, Δ, Δ, Φ, Φ, Γ

Observaţie. La aceeaşi paritate a stărilor atomilor, în cazul stărilor Σ se ia semnul de sus, la parităţi diferite cel de jos.

Dacă atomii se găsesc în stări diferite, numărul total al stărilor moleculei ce se obţin se dublează * şi fiecare stare poate fi pară sau impară.

Dacă atomii se găsesc în stări identice (S sau P) stările moleculei obţinute în conformitate cu tabela 24.1 sînt

$$S + S \qquad \Sigma_g^+ \text{ pentru } \varkappa = 1{,}5 \qquad \Sigma_u^+ \text{ pentru } \varkappa = 3, 7, \tag{24.18}$$

$$P + P \quad \Sigma_g^+,\ \Sigma_g^+, \Sigma_u^-, \Pi_g, \Pi_u, \Delta_g \text{ pentru } \varkappa = 1, 5, \qquad \Sigma_u^+,\ \Sigma_u^+ \Sigma_g^-, \Pi_g, \Pi_u, \Delta_u \text{ pentru } \varkappa = 3, 7. \tag{24.19}$$

De exemplu, în conformitate cu (24.18) şi (24.17) doi atomi de hidrogen aflaţi în starea fundamentală ^2S formează o moleculă de hidrogen în stările ($\varkappa = 1, 3$) $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, iar din doi atomi de azot, aflaţi în starea fundamentală ^4S ($\varkappa = 1, 2, 3, 5, 7$) iau naştere stările moleculei de azot $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^7\Sigma_u^+$. În conformitate cu (24.19) şi (24.17), din doi atomi de carbon sau de oxigen aflaţi în starea fundamentală ^3P ($\varkappa = 1, 3, 5$) se obţin stările moleculei corespunzătoare $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$; $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^3\Delta_u$; $^5\Sigma_g^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^5\Sigma_u^-$ $^5\Pi_g$, $^5\Pi_u$, $^5\Delta_g$. După cum se vede, numărul stărilor care se obţin poate fi destul de mare. Însă, dintre aceste stări sînt stabile numai acelea cărora le corespund curbe de atracţie; celelalte sînt nestabile. Din compararea stărilor atomice cu cele moleculare nu putem decide care dintre stări sînt stabile. Pentru aceasta este necesar să efectuăm o analiză bazată pe cercetarea interacţiunilor dintre electronii din moleculă, electroni care pot conduce fie la atracţia atomilor, însoţită de formarea legăturii chimice, fie la repulsia atomilor. O asemenea analiză poate fi efectuată pe bază de metode aproximative, metode care vor fi expuse mai jos.

* Este indiferent în care dintre cele două stări se găseşte un atom sau celălalt, fapt care duce la dublarea numărului stărilor.

În cazurile cele mai simple, analiza menţionată permite să se stabilească în mod univoc cărora dintre stările sistemului formate din doi atomi în interacţiune le corespund curbe de repulsie şi cărora curbe de atracţie. În particular, pentru molecula de hidrogen, dintre două stări posibile $^1\Sigma_g^+$ şi $^3\Sigma_u^+$ care iau naştere cu prilejul interacţiunii atomilor de hidrogen aflaţi în starea fundamentală ^2S, prima este stabilă şi reprezintă starea fundamentală a moleculei iar a doua instabilă (vezi fig. 24.11 p. 883). Stării $^1\Sigma_g^+$ îi corespunde o curbă tipică de atracţie cu un minim pronunţat, stării $^3\Sigma_u^+$ o curbă tipică de repulsie. În cazuri mai complicate se obţin de asemenea atît stări stabile, cît şi nestabile; de regulă, numărul celor două categorii de stări este acelaşi, fie riguros, fie aproximativ.

§ 24.4. CARACTERISTICILE DIVERŞILOR ELECTRONI DIN MOLECULĂ ŞI PĂTURILE ELECTRONICE MOLECULARE

Să analizăm acum caracteristicile stărilor diverşilor electroni dintr-o moleculă biatomică (stări monoelectronice) şi păturile electronice moleculare în care se grupează diverşii electroni.

O asemenea analiză prezintă, aşa cum am mai menţionat, o aproximare mai puţin reuşită decît în cazul atomilor. Interacţiunea dintre electronii din moleculă care realizează legătura chimică este destul de mare, şi pentru diversele cazuri-limită este necesar să se utilizeze diferite aproximaţii, să se facă confruntarea acestora pentru a se obţine un tablou calitativ corect al structurii electronice a moleculei.

Vom analiza mai întîi caracteristicile stărilor monoelectronice din moleculă, făcînd abstracţie de dependenţa de proprietăţile atomilor care o constituie.

Cea mai importantă caracteristică aproximativă a stării unui electron din atom (vezi § 7.1) este numărul cuantic azimutal **l**, care determină valoarea momentului orbital **l** al acestui electron. În funcţie de valorile lui **l** am distins electroni $s, p, d, f, \ldots$ şi am obţinut păturile care se completează cu 2, 6, 10, 14... electroni. Posibilitatea însăşi a introducerii numărului cuantic **l** a fost legată de imaginea aproximativă a faptului că fiecare electron se mişcă în cîmpul cu simetrie sferică al nucleului şi al celorlalţi electroni.

Într-o moleculă biatomică sau poliatomică liniară se poate considera în mod analog (aproximativ) că un anumit electron se mişcă în cîmpul axial simetric al nucleelor care formează axa moleculei şi al celorlalţi electroni. Legat de aceasta, caracteristica aproximativă fundamentală a stărilor monoelectronice este numărul cuantic λ, care determină valoarea absolută a pro-

iecției momentului orbital al electronului pe axa moleculei. Dat fiind că mărimea acestei proiecții este

$$l_z = m_l \quad \text{unde} \quad m_l = 0, \ \pm 1, \ \pm 2, \tag{24.20}$$

λ capătă valorile

$$\lambda = |m_l| = 0,1,2,3,\ldots \tag{24.21}$$

Energia electronului din moleculă depinde numai de valoarea absolută a proiecției, deoarece asupra electronului din moleculă acționează cîmpul electric (vezi mai sus tratarea analogă pentru numărul cuantic Λ).

Prin analogie cu $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ din cazul atomilor (vezi p. 192), stările cu $\lambda = 0, 1, 2, 3, \ldots$ se notează cu litere grecești minuscule

$$\left.\begin{matrix} \lambda = 0, & 1, & 2, & 3, & \ldots \\ \sigma, & \pi, & \delta, & \varphi & \ldots \end{matrix}\right\} \tag{24.22}$$

și se vorbește despre stări $\sigma, \pi, \delta \ldots$, și electroni $\sigma, \pi, \delta \ldots$,

Putem determina cu ușurință numărul electronilor echivalenți de un anumit fel, adică al electronilor cu un anumit λ, care se bucură de aceleași proprietăți, dacă nu ținem seama de spin și semnul proiecției l_z. * În conformitate cu principiul lui Pauli, în moleculă nu pot exista mai mult de doi electroni în aceleași stări cuantice și, prin urmare, cu aceleași ansambluri de numere cuantice. Electronii echivalenți $\sigma(\lambda = 0)$ pot diferi prin mărimea m_s a proiecției spinului pe axa moleculei, care poate lua două valori $\left(m_s = \frac{1}{2} \text{ și } m_s = -\frac{1}{2}\right)$; obținem pătura moleculară σ^2, care se completează cu doi electroni. Electronii echivalenți $\pi, \delta, \ldots$ pot diferi prin semnul proiecției momentului orbital și prin semnul proiecției spinului pe axa moleculei, adică există patru stări diferite $\left(m_l = \lambda, \ m_s = \frac{1}{2}; \ m_l = \lambda, \ m_s = -\frac{1}{2}; \ m_l = -\lambda, \ m_s = \frac{1}{2}; \ m_l = -\lambda, \ m_s = -\frac{1}{2}\right)$ și se obțin păturile moleculare $\pi^4, \delta^4 \ldots$, care se completează cu cîte *patru* electroni fiecare. În felul acesta, în molecule liniare nu pot exista mai mult de patru electroni echivalenți, adică nu există pături electronice moleculare care să se completeze cu mai mult de patru electroni. Păturile σ $(\lambda = 0)$ se completează cu doi electroni, iar păturile $\pi, \delta, \ldots$ $(\lambda > 0)$ cu patru electroni. (Păturile σ $(\lambda = 0)$ se completează cu doi electroni, iar păturile $\pi, \delta, \ldots$ $(\lambda > 0)$ cu patru electroni.

Dacă celelalte condiții sînt neschimbate, energia electronilor σ este mai mică decît energia electronilor π, iar energia electronilor π mai mică

* În cazul moleculei, electronii nu pot fi caracterizați univoc printr-un număr cuantic principal, însă în cazul unei valori date λ electronii pot fi descriși de funcții de undă diferite, care depind de coordonatele electronului, în afară de coordonata φ, care determină azimutul electronului în raport cu axa moleculei. De φ depinde funcția proprie a operatorului $\hat{l}_z$ al proiecției momentului cinetic orbital pe axa moleculei, care are forma $e^{\pm i\lambda\varphi}$, vezi mai jos p. 869.

decît cea a electronilor δ. De aceea mai întîi are loc completarea păturilor σ, apoi a păturilor π și, în sfîrșit, a păturilor δ.

În stări moleculare normale sau slab excitate, de cele mai multe ori avem de-a face cu electroni σ și cu electroni π, de aceea analiza proprietăților lor prezintă un interes deosebit.

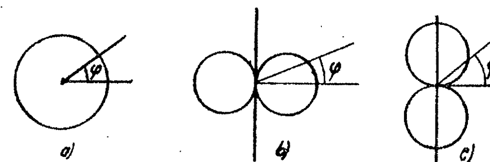


Fig. 24.3. — Distribuția densității electronice în funcție de unghiul φ: *a* — pentru un electron σ; *b*, *c* — pentru un electron π (*b* — plan nodal vertical, *c* — plan nodal orizontal).

După cum electronii *s* din atomi ($l = 0$) se bucură de o simetrie sferică, în mod analog electronii σ din molecule ($\lambda = 0$) se bucură de o simetrie axială. În conformitate cu reprezentările intuitive, norul electronic al electronilor σ este distribuit în mod simetric în jurul axei moleculei; densitatea de sarcină nu depinde de unghiul φ — azimutul față de această axă (fig. 24.3 *a*). În virtutea simetriei axiale, starea σ este pozitivă.

Spre deosebire de electronii σ, electronii π nu prezintă simetrie axială, după cum în atomi electronii *p* nu se bucură de simetrie sferică. În conformitate cu reprezentările intuitive, norul electronic al electronilor π este distribuit în jurul axei în așa fel încît, într-un anumit plan care trece prin axă, densitatea lui se anulează (fig. 24.3 *b.c*). Starea π, dublu degenerată în raport cu semnul lui $m_l (m_l = \pm \lambda = \pm 1)$, prezintă un ansamblu de stări pozitive și negative (vezi § 24.2, p. 864).

Proprietățile descrise ale electronilor σ și π sînt destul de importante în studiul stărilor electronice nu numai ale moleculelor biatomice și poliatomice liniare, ci și în cazul moleculelor poliatomice oarecare. În particular, de ele se leagă anumite proprietăți ale moleculelor, cum ar fi capacitatea de a efectua o rotație liberă a unor părți de moleculă în jurul diverselor legături.

În conformitate cu tratarea prin metodele mecanicii cuantice a unui anumit electron în cîmpul axial simetric, în funcția lui de undă intervine factorul $e^{\pm i\lambda\varphi}$, care este o funcție proprie a operatorului $\hat{l}_z$ a proiecției momentului cinetic orbital:

$$\psi_{\pm\lambda}(\varphi) = \psi_0 e^{\pm i\lambda\varphi}, \tag{24.23}$$

unde ψ_0 nu depinde de φ.

Pentru starea σ, $\lambda = 0$ și $\psi_\lambda(\varphi) = \psi_0$, adică nu depinde de azimutul φ. De aici rezultă în particular că funcția de undă nu se modifică cu ocazia oglindirii într-un plan care trece prin

axa moleculei (cu care ocazie φ își schimbă semnul), adică este pozitivă *. Pătratul funcției de undă ψ^2, care determină, în conformitate cu reprezentările intuitive, densitatea norului electronic pentru starea σ, evident nu depinde de unghiul φ, fapt care conduce la situația reprezentată în figura 24.3 *a*.

Stările cu $\lambda > 0$ sînt dublu degenerate, iar funcțiile de undă $\psi_\lambda = \psi_0 e^{i\lambda\varphi}$ și $\psi_{-\lambda} = \psi_0 e^{-i\lambda\varphi}$ sînt complex conjugate. Analog cu (24.13), putem introduce în locul lor

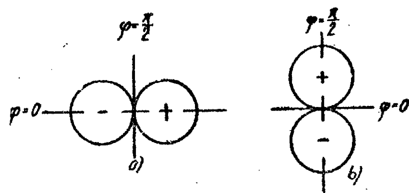


Fig. 24.4. — Dependența unghiulară a funcțiilor de undă pentru un electron π : *a* — plan nodal vertical; *b* — plan nodal orizontal.

funcțiile de undă reale

$$\left.\begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\,\psi_0\,(e^{i\lambda\varphi} + e^{-i\lambda\varphi}) = \sqrt{2}\,\psi_0 \cos\lambda\varphi, \\ \psi_- &= \frac{1}{i\sqrt{2}}\,\psi_0\,(e^{i\lambda\varphi} - e^{-i\lambda\varphi}) = \sqrt{2}\,\psi_0 \sin\lambda\varphi, \end{aligned}\right\} \qquad (24.24)$$

care corespund unei anumite valori a lui λ (nu însă $m_l = \pm\lambda$). Tocmai aceste funcții de undă reale sînt funcții *corecte* ale aproximației de ordin zero din calculul prin metodele mecanicii cuantice al legăturii chimice, cu luarea în considerare a interacțiunii electrostatice dintre electroni, în care energia de perturbare este reală.

Pătratul ψ_+^2 este proporțional cu $\cos^2\lambda\varphi$, ceea ce dă distribuția densității electronice reprezentată în figura 24.3 *b*. O distribuție analogă, rotită cu 90° și reprezentată în figura 24.3 *c*, se obține pentru ψ_-^2. Obținem plane în care ψ_+ și ψ_- — se anulează; pentru ψ_+ avem planul $\varphi = \frac{\pi}{2}$, iar pentru ψ_- planul $\varphi = 0$.

Dependența unghiulară a funcțiilor de undă (24.24) înseși este reprezentată în figura 24.4. Pentru fiecare unghi s-a luat valoarea absolută ψ; domeniul valorilor pozitive este notat cu semnul +, iar domeniul valorilor negative cu semnul —. Cu ocazia oglindirii în planul $\varphi = 0$, ψ_+ păstrează semnul, iar ψ_- îl schimbă; dimpotrivă, cu ocazia oglindii în planul $\varphi = \frac{\pi}{2}$, ψ_+ schimbă semnul, iar ψ_- îl păstrează. În felul acesta, ψ_+ și ψ_- prezintă proprietăți de simetrie opuse în raport cu oglindirea în aceste plane. Observăm că starea π prezintă într-adevăr un ansamblu de stări pozitive și negative. Același lucru este valabil și pentru stările cu $\lambda > 1$.

În cazul moleculelor liniare care prezintă un centru de simetrie, stările monoelectronice, ca și starea moleculei luată în ansamblu, pot fi împărțite în stări pare (g) și impare (u). În felul acesta obținem stările

$$\left.\begin{matrix} \sigma_g, & \pi_g, & \delta_g, & \varphi_g \ldots \\ \sigma_u, & \pi_u, & \delta_u, & \varphi_u \ldots \end{matrix}\right\} \qquad (24.25)$$

și în mod corespunzător putem vorbi despre electroni pari și impari.

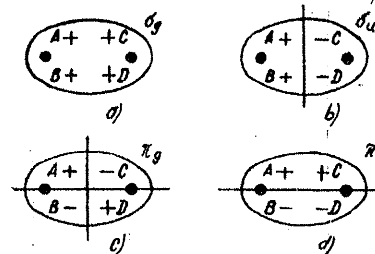


Fig. 24.5. — Proprietățile de simetrie în raport cu centrul pentru electronii moleculari; *a* — pentru un electron σ_g; *b* — pentru un electron σ_u; *c* — pentru un electron π_g; *d* — pentru un electron π_u.

Pentru moleculele biatomice formate din doi atomi identici, electronii pari și impari cu o valoare dată a lui λ diferă substanțial după proprietățile lor. Pentru electronul σ_u, densitatea norului electronic se anulează în planul mediu care trece prin centrul moleculei și este perpendicular pe axa ei; pentru electroni σ_g, ea nu este nulă în acest plan (fig. 24.5 *b*, *a*). Aceasta înseamnă, în conformitate cu reprezentările intuitive, că în cel de-al doilea caz electronul, în mișcarea sa, se găsește mai frecvent între nuclee decît în primul caz. De multe ori, aflîndu-se între nuclee, electronii le atrag, favorizînd formarea legăturii chimice. Asemenea electroni se numesc *electroni de legătură*. Dacă, dimpotrivă, electronii se găsesc mai rar între nuclee, se manifestă repulsia acestora. Asemenea electroni împiedică formarea legăturii chimice; ei sînt denumiți *electroni de antilegătură*. În felul acesta, electronii σ_g sînt de legătură, iar electronii σ_u de antilegătură. Dimpotrivă, electronii π_g sînt de antilegătură, iar electronii π_u de legătură. Pentru primii, densitatea norului electronic se anulează în planul mediu, pentru ceilalți ea este diferită de zero în acest plan (fig. 24.5 *c*, *d*). În cazul electronilor δ, ca și în cazul electronilor σ, electronii δ_g sînt electroni de legătură, iar electronii δ_u de antilegătură.

Existența unui plan nodal mediu între nuclee, în care densitatea electronică, adică probabilitatea de a întîlni un electron, se anulează, se stabilește cu ușurință analizînd simetria funcției de undă. În cazul stărilor σ, în puncte situate simetric față de axă (*A* și *B* din figura 24.5), funcția de undă are aceleași valori; în cazul stărilor σ_u, în punctele *D* și *C*, dispuse de cealaltă parte a centrului de simetrie la distanțe egale, ea are valori egale în valoare absolută, însă opuse ca semn, situație ce se poate realiza numai dacă funcția se anulează în planul mediu. În cazul stărilor σ_g, în punctele *D* și *C* funcția de undă are aceleași valori ca și în

* În cazul problemei plurielectronice acest raționament este inaplicabil stărilor Σ, deoarece în expresia $\psi = \psi_0 e^{\pm i\Lambda\varphi}$, ψ_0 poate depinde de diferența $\varphi_i - \varphi_k$ a azimuturilor diverșilor electroni care-și schimbă semnul cu ocazia oglindirii. Tocmai din această cauză, stările Σ ale moleculei luate în ansamblu ($\Lambda = 0$) pot fi atît pozitive (Σ^+), cît și negative (Σ^-).

punctele A și B și în planul mediu nu se anulează în mod obligatoriu. Pentru stările π, în punctele A și B, dispuse simetric față de planul nodal care trece prin nuclee (vezi fig. 24.4; în fig. 24.5 c, d, acest plan este ales orizontal), funcția de undă are semne diferite. În cazul stărilor π_g, ea are în punctul D aceeași valoare ca în punctul A, iar în punctul C aceeași valoare ca în punctul B; prin urmare, în punctele A și C și în punctele B și D semnele funcției de undă sînt opuse și ea trebuie să se anuleze în planul mediu. Dimpotrivă, în cazul stărilor π_u, în punctele A și C și în punctele B și D, semnele funcției de undă sînt aceleași și ea nu se anulează în mod obligatoriu în planul mediu.

În cazul moleculelor biatomice formate din atomi identici și, prin urmare, avînd un centru de simetrie, sînt posibile, ca urmare a clasificării electronilor în pari și impari, pături electronice de tipul σ_g^2 și σ_u^2 pentru electroni σ, de tipul π_g^4 și π_a^4 pentru electroni π, de tipul δ_g^4 și δ_u^4 pentru electroni δ, ș.a.m.d. Dacă celelalte condiții sînt aceleași, energia electronilor de legătură este mai mică decît energia celor de antilegătură și de aceea păturile σ_g^2 trebuie să se completeze înaintea păturilor σ_u^2, iar păturile π_u^4 înaintea păturilor π_g^4. Problema ordinii de completare a unor asemenea pături electronice va fi discutată mai în amănunt în § 24.8, o dată cu problema legăturii chimice din molecule constituite din doi atomi identici.

§ 24.5. STĂRILE POSIBILE ALE UNEI MOLECULE CU O CONFIGURAȚIE ELECTRONICĂ DATĂ

Analog configurației electronice a atomului, configurația electronică a moleculei se determină prin indicarea pentru fiecare specie de electroni echivalenți a numărului lor k_i și a valorii lui λ:

$$(a\sigma)^{k_1}\ (b\sigma)^{k_2}\ (c\pi)^{k_3}\ldots, \qquad (24.26)$$

unde $a, b, c, \ldots$ sînt simboluri care caracterizează diversele specii de electroni echivalenți și care înlocuiesc pentru moleculă numerele cuantice principale ale electronilor din atomi. Așa cum vom vedea mai jos (vezi § 24.6, p. 876), caracteristicile diverselor specii de electroni echivalenți din moleculă pot fi puse în corespondență univocă cu numerele cuantice ale electronilor din atomi.

Omițînd simbolurile $a, b, c, \ldots$, în paragraful de față vom scrie configurația electronică sub forma $\sigma^{k_1}\ \sigma^{k_2}\ \pi^{k_3}\ldots$ De exemplu, $\sigma^2\sigma\pi^3$ reprezintă o configurație formată din doi electroni echivalenți σ de aceeași specie, un electron σ de altă specie și trei electroni echivalenți π.

Tot astfel cum pentru o configurație electronică dată a atomului se pot găsi, în cazul cuplajului normal, termenii de multipleți posibili, adică valorile posibile L și S, pentru o configurație dată a unei molecule putem găsi valorile Λ și S, deci determina termenii de multipleți ai moleculei. În acest scop se însumează algebric toți λ_i pentru diverși electroni

$$\Lambda = |\pm \lambda_1 \pm \lambda_2 \pm \lambda_3 \pm \cdots|. \qquad (24.27)$$

Sumarea vectorială se înlocuiește prin cea algebrică, deoarece toate proiecțiile sînt orientate de-a lungul axei moleculei; așadar, trebuie avut

în vedere numai două orientări posibile de-a lungul axei. Compunerea momentelor de spin s_i ale diverșilor electroni se face pe cale obișnuită și dă un spin rezultant întreg sau semiîntreg, după cum numărul electronilor este par sau impar (vezi § 9.2, p. 297).

Determinarea termenilor posibili nu prezintă dificultăți nici în cazul electronilor neechivalenți, cînd principiul lui Pauli este satisfăcut automat, nici în cazul electronilor echivalenți, cînd principiul menționat trebuie avut în vedere. În cazurile în care se obțin termeni Σ, trebuie determinat în plus dacă aceștia sînt termeni Σ^+ sau Σ^-.

În cazul a doi electroni echivalenți, compunerea lui λ_1 și λ_2 dă $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ și $\Lambda = |\lambda_1 - \lambda_2|$.

Pentru $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ se obține starea cu $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 2\lambda$ și două stări cu $\Lambda = 0$, adică stări Σ; una dintre aceste stări Σ este o stare Σ^+, iar cealaltă o stare Σ^-. Într-adevăr valorile posibile ale proiecției totale $m_L = m_{l_1} + m_{l_2}$ sînt ($m_{l_1} = \pm\lambda_1$ $m_{l_2} = \pm\lambda_2$)

$$m_L = \lambda_1 + \lambda_2,\quad \lambda_1 - \lambda_2,\quad -\lambda_1 + \lambda_2,\quad -\lambda_1 - \lambda_2. \qquad (24.28)$$

Prima și ultima corespund stării dublu degenerate cu $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2$, cea de-a doua și a treia stării dublu degenerate cu $\Lambda = |\lambda_1 - \lambda_2|$ (vezi fig. 24.6 *a* pentru cazul $\lambda_1 = 2$, $\lambda_2 = 1$). Pentru $\lambda_1 = \lambda_2$, valoarea $\Lambda = 0$ se obține de două ori ($-\lambda + \lambda = 0$ și $\lambda + (-\lambda) = 0$, vezi fig. 24.6 *b* pentru cazul $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$). Stările Σ sînt nedegenerate și una dintre ele este pozitivă (Σ^+) iar cealaltă negativă (Σ^-).

Dat fiind că spinul pentru doi electroni poate fi 0 sau 1, se obțin termeni de singleți și termeni de tripleți. Pentru o pătură completă, formată din doi electroni echivalenți (pătura σ^2) sau din patru electroni echivalenți (păturile π^4, δ^4, $\varphi^4\ldots$) în virtutea principiului lui Pauli se obține starea rezultantă ${}^1\Sigma$ ($\Lambda = 0$, $S = 0$), care este o stare ${}^1\Sigma^+$. Într-adevăr, pentru $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ avem pentru doi electroni $m_{l_1} = 0$, $m_{s_1} = \frac{1}{2}$ și $m_{l_2} = 0$, $m_{s_2} = -\frac{1}{2}$ și, prin urmare, $m_L = m_{l_1} + m_{l_2} = 0$, $m_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$, adică $\Lambda = 0$, $S = 0$. Pentru $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda \neq 0$ avem pentru patru electroni: $m_{l_1} = \lambda$, $m_{s_1} = \frac{1}{2}$; $m_{l_2} = \lambda$, $m_{s_2} = -\frac{1}{2}$; $m_{l_3} = -\lambda$, $m_{s_3} = \frac{1}{2}$; $m_{l_4} = -\lambda$, $m_{s_4} = -\frac{1}{2}$ și, prin urmare, $m_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} + m_{l_4} = 0$ și $m_S = m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3} + m_{s_4} = 0$, adică din nou $\Lambda = 0$ și $S = 0$.

Pozitivitatea termenului Σ pentru pătura σ^2 rezultă din pozitivitatea funcțiilor de undă pentru electronii σ. Se poate arăta că termenul este pozitiv și pentru păturile π^4, δ^4, ...

Pentru pături parțial completate, cazul unui singur electron este trivial; obținem termenii $\sigma^2\Sigma^+$, $\pi^2\,\Pi$, $\delta^2\Delta$ ș.a.m.d. Pentru păturile $\pi^3, \delta^3, \ldots$, din care lipsește un singur electron, se obține același rezultat ca în cazul unui singur electron. În sfîrșit, pentru pătura π^2 se găsesc foarte ușor, în baza

principiului lui Pauli, termenii $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Delta$; de observat că termenul $^1\Sigma$ este pozitiv, iar termenul $^3\Sigma$ negativ. Rezultate analoge se obțin și pentru pătura δ^2.

Într-adevăr, pentru doi electroni π echivalenți, pentru $m_{l_1} = m_{l_2} = 1$, $m_L = 2$ și pentru $m_{l_1} = m_{l_2} = -1$, $m_L = -2$, adică pentru termenul

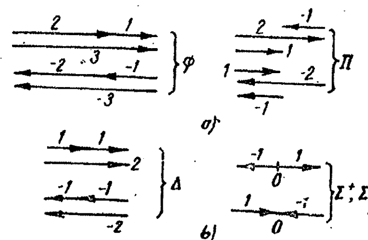


Fig. 24.6. — Compunerea proiecțiilor momentelor orbitale a doi electroni : *a* — pentru $\lambda_1 \neq \lambda_2$ $(\lambda_1 = 2, \lambda_2 = 1)$; *b* — pentru $\lambda_1 = \lambda_2$ $(\lambda_1 = \lambda_2 = 1)$.

Δ $(\Lambda = 2)$, în baza principiului lui Pauli proiecțiile spinilor electronilor trebuie să aibe semn opus $m_{s_1} = -m_{s_2}$, adică $S = 0$ $\varkappa = 2S + 1 = 1$ (termenul de singleți $^1\Delta$). Pentru $m_{l_1} = 1$, $m_{l_2} = -1$, adică pentru termenul Σ $(\Lambda = 0)$, proiecțiile spinilor pot fi oarecare adică are loc o compunere vectorială a spinilor (vezi § 9.3, p. 304) : $S = 0, 1$, prin urmare $\varkappa = 1, 3$, și se obțin termenii $^1\Sigma$ și $^3\Sigma$. Se poate arăta că primul este pozitiv, iar cel de-al doilea negativ.

Tabela 24.2

Termenii celor mai simple configurații electronice moleculare

Configurația electronică	Termeni	Configurația electronică	Termeni
σ	$^2\Sigma+$	$\sigma\sigma$	$^1\Sigma+$, $^3\Sigma+$
σ^2	$^1\Sigma+$	$\sigma\sigma\sigma$	$^2\Sigma+$, $^2\Sigma+$, $^4\Sigma+$
π	$^2\Pi$	$\sigma\pi$	$^1\Pi$, $^3\Pi$
π^2	$^1\Sigma+$, $^3\Sigma-$, $^1\Delta$	$\sigma\sigma\pi$	$^2\Pi$, $^2\Pi$, $^4\Pi$
π^3	$^2\Pi(i)$	$\pi\pi$	$^1\Sigma+$, $^3\Sigma+$, $^1\Sigma-$, $^3\Sigma-$, $^1\Delta$, $^3\Delta$
π^4	$^1\Sigma+$	$\sigma\pi^2$	$^2\Sigma+$, $^2\Sigma-$, $^2\Delta$, $^4\Sigma-$
δ	$^2\Delta$	$\sigma\delta$	$^1\Delta$, $^3\Delta$
δ^2	$^1\Sigma+$, $^3\Sigma+$, $^1\Gamma$	$\pi\delta$	$^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Phi$, $^3\Phi$
δ^3	$^2\Delta(i)$	$\delta\delta$	$^1\Sigma+$, $^3\Sigma+$, $^1\Sigma-$, $^3\Sigma-$, $^1\Gamma$, $^3\Gamma$
δ^4	$^1\Sigma+$	$\sigma\sigma\delta$	$^2\Delta$, $^2\Delta$, $^4\Delta$

Cu litera *i* s-au notat termenii inversați

Demonstrarea faptului că pentru trei electroni echivalenți π se obține același rezultat ca pentru un singur electron π este analogă demonstrației identității termenilor pentru configurațiile p^5 și p din § 9.3 (p. 302).

Termenii care se obțin pentru configurațiile cele mai simple, formate atît din electroni echivalenți, cît și din electroni neechivalenți, sînt prezentați în tabela 24.2.

Nu prezintă dificultăți determinarea termenilor posibili și pentru configurații mai complicate, adunînd pentru configurațiile inițiale proiecțiile Λ_1 și Λ_2 și spinii S_1 și S_2 pentru a obține proiecția totală Λ și spinul total S.

În cazul moleculelor care se bucură de un centru de simetrie, toți termenii configurației date sînt pari sau impari, după cum numărul electronilor impari $(\sigma_u, \pi_u, \delta_u)$ este par sau impar.

§ 24.6. STĂRILE ELECTRONICE ȘI LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN IONUL MOLECULEI DE HIDROGEN

Pînă în prezent am analizat stările diverșilor electroni din moleculă, indiferent din ce fel de atomi se formează molecula și care sînt stările electronilor din acești atomi. Însă stările electronilor din moleculă se află într-o anumită corespondență cu stările electronilor din atomii constituenți. Mărind pînă la infinit distanța dintre nucleele din moleculă, adică *desfăcînd* molecula în atomi, stările electronilor din moleculă trebuie să treacă în stările lor din atomi. Pe de altă parte, putem pune în corespondență stările electronilor din moleculă cu stările lor din atomul contopit, care se obține în cazul cînd distanța ρ dintre nuclee tinde spre zero. Dacă sarcinile nucleelor sînt Z_1 și Z_2, un asemenea atom contopit va prezenta o sarcină $Z = Z_1 + Z_2$. Se înțelege că ultimul caz nu poate avea loc în realitate și o asemenea stabilire de corespondență între electronii din moleculă și stările lor din atomul contopit are un caracter formal ; totuși, și o asemenea tratare este foarte utilă la rezolvarea unei serii de probleme.

Stările electronului din atomi separați și din atomul contopit pot fi tratate drept cazuri -limită ale stărilor electronului dintr-o moleculă biatomică, corespunzătoare valorilor distanței dintre nuclee $\rho = \infty$ și $\rho = 0$.

În molecula cea mai simplă — ionul moleculei de hidrogen stările singurului electron pot fi puse în corespondență cu stările electronului din atomul de hidrogen care se obține cu ocazia despicării ionului H_2^+ în H și H^+ și cu stările ionului hidrogenoid (cu sarcina nucleului $Z = 2$, egală cu sarcina nucleului de heliu) care se obține în cazul contopirii în minte a protonilor. O asemenea stabilire de corespondență poate fi făcută riguros, deoarece problema nivelelor de energie ale ionului H_2^+ se rezolvă riguros. Rezolvarea acestei probleme este deosebit de importantă din punctul de vedere al teoriei legăturii chimice : în ionul de H_2^+ legătura chimică este realizată de unicul electron care interacționează cu ambele nuclee și rezultatele ce se obțin pot fi comparate cu rezultatele obținute în cazurile în care legătura se realizează prin doi sau mai mulți electroni, care interacționează atît cu nucleele, cît și între ei. O asemenea comparație permite relevarea rolului interacțiunii electronilor cu prilejul formării legăturii chimice, în particular, în cazul deo-

sebit de important al formării ei prin perechi de electroni, atît în molecula de hidrogen, cît și în molecule mai complicate, chimic stabile *.

Să analizăm mai în amănunt stările electronice și legătura chimică pentru ionul moleculei de hidrogen [46], [87]. Pentru atomul contopit avem nivelele

$$1s\,;\ 2s,\ 2p\,;\ 3s,\ 3p,\ 3d\,;\ldots \tag{24.29}$$

În cîmpul axial simetric care se obține cu prilejul separării nucleului contopit în două, se cuantifică proiecția momentului cinetic orbital pe axa moleculei ; de observat că nivelul cu n și l dați (pentru $l \neq 0$) se despică, deoarece energia depinde de valoarea absolută a proiecției momentului orbital, adică de numărul cuantic λ.

Pentru electronii s, despicarea nu are loc și din nivelul ns, $m_l = \lambda = 0$ ia naștere un singur nivel σ, dublu degenerat $\left(m_s = \pm\frac{1}{2}\right)$. Acest nivel se notează de obicei $ns\,\sigma$, adică $1s\sigma$, $2s\sigma$, $3s\sigma$, ... pentru $n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$

Pentru electronii π, proiecția momentului orbital este $m_l = 0,\ \pm 1$ și iau naștere nivelele σ $(m_l = \lambda = 0)$ și π $(|m_l| = l = 1)$ dublu și tetradegenerate respectiv. Aceste nivele se notează cu $np\sigma$ și $np\pi$, adică $2p\sigma$, $2p\pi$; $3p\sigma$, $3p\pi$, ... în mod analog, pentru electronii nd, iau naștere nivelele $nd\sigma$, $nd\pi$ și $nd\ \delta$, iar pentru electronii nf nivelele $nf\sigma$, $nf\pi$, $nf\delta$ și $nf\varphi$. Suma gradelor de degenerescență $2 + 4 + 4 + \ldots$ ale nivelelor care se obțin este egală cu gradul de degenerescență $2(2l + 1)$ al nivelului inițial nl al atomului contopit. Obținem următoarea schemă :

$$\left.\begin{array}{llll} 1s \to 1s\sigma\ \ 2s \to 2s\sigma & 3s \to 3s\sigma & 4s \to 4s\sigma & \\ \quad 2p \to 2p\sigma,\ 2p\pi & 3p \to 3p\sigma,\ 3p\pi & 4p \to 4p\sigma,\ 4p\pi & \\ & 3d \to 3d\sigma,\ 3d\pi,\ 3d\delta & 4d \to 4d\sigma,\ 4d\pi,\ 4d\delta & \\ & & 4f \to 4f\sigma,\ 4f\pi,\ 4f\delta,\ 4f\varphi & \end{array}\right\} \tag{24.30}$$

După cum arată calculul, cu ocazia despicării nivelului nl, nivelele care se obțin sînt cu atît mai profunde, cu cît λ este mai mic, adică nivelul $nl\ \sigma$ este situat mai profund decît nivelul $nl\pi$, iar nivelul $nl\pi$ mai profund decît nivelul $nl\delta$.

Menționăm că în cazul separării nucleului contopit în două nuclee identice se păstrează centrul de simetrie, de aceea se păstrează paritatea sau imparitatea nivelelor, adică nivelele care iau naștere din nivele s și d sînt pare, iar nivelele care iau naștere din nivele p și f impare.

În cazul unei distanțe mici între nuclee, diversele stări cuantice σ, π, δ, ... ale electronilor din moleculă pot fi caracterizate aproximativ prin indicarea numerelor cuantice n și l pentru atomul contopit. Această metodă poate fi aplicată și la o moleculă formată din doi atomi diferiți dacă distanța

* Ionul moleculei de hidrogen este nestabil din punct de vedere chimic, deoarece poate capta ușor un electron, spre deosebire de molecula neutră de hidrogen, care este stabilă din punct de vedere chimic.

dintre nuclee este relativ mică sau dacă unul dintre nuclee prezintă o sarcină mult mai mică decît celălalt.

Un asemenea caz are loc pentru molecule biatomice ale hidrurilor. Hidrura, formată dintr-un atom cu sarcina nucleului Z și un atom de hidrogen, poate fi tratată drept un atom care conține $Z + 1$ electroni și un nucleu cu sarcina $Z + 1$, împărțit într-un nucleu cu sarcina Z și un proton pătruns în această pătură electronică. Mai tîrziu (vezi § 24.9, p. 895) vom analiza mai în amănunt cazul hidrurilor.

Cu prilejul desfacerii ionului H_2^+ în atomul neutru H și proton, pentru atomul H se obține de asemenea ansamblul de stări (24.29) : $1s$; $2s$; $2p$; $3s$, ... În cîmpul celui de-al doilea proton (fig. 24.7 *a*) se cuantifică, ca urmare a existenței simetriei axiale, proiecția momentului orbital al electronului, care capătă valorile $\lambda = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots\ l$. Obținem stările notate cu λnl, de exemplu, $\sigma 1s$, $\sigma 2p$, $\pi 2p$ ș.a.m.d. Suma gradelor de degenerescență ale tuturor stărilor λnl, $\lambda = 0, 1, 2, \ldots,$ pentru n și l dați, este egală, ca și în cazul atomului contopit, cu gradul de degenerescență al stării nl adică $2(2l + 1)$. În acest caz, însă, situația se complică prin aceea că stările care se obțin nu sînt singurele posibile și în același timp nu satisfac condițiile de simetrie în raport cu centrul moleculei, adică în raport cu punctul așezat la jumătatea distanței dintre protoni. Este necesar să avem în vedere posibilitatea separării ionului H_2^+ în H^+ și H, situație în care electronul nu este la primul proton, ci la cel de-al doilea (fig. 24.7 *b*). Dacă notăm primul și cel de-al doilea proton prin A și B, avem două ansambluri de stări :

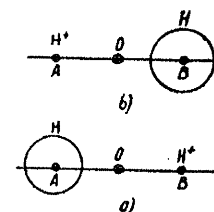


Fig. 24.7. — Formarea ionului molecular de hidrogen : *a* — din H + H⁺ ; *b* — din H⁺ + H.

$$\left.\begin{array}{l} \sigma\,1s_A\ \ \sigma\,2s_A\ \ \sigma\,2p_A\ \ \pi\,2p_A\ \ \sigma\,3s_A\ \ \sigma\,3p_A\ \ \pi\,3p_A\ \ \sigma\,3d_A\ \ \pi\,3d_A\ \ \delta\,3d_A \ldots \\ \sigma\,1s_B\ \ \sigma\,2s_B\ \ \sigma\,2p_B\ \ \pi\,2p_B\ \ \sigma\,3s_B\ \ \sigma\,3p_B\ \ \pi\,3p_B\ \ \sigma\,3d_B\ \ \pi\,3d_B\ \ \delta\,3d_B \ldots \end{array}\right\} \tag{24.31}$$

În felul acesta obținem perechi de stări cu aceeași energie și diferind prin amplasarea electronului, care se poate găsi fie la protonul A, fie la protonul B. Din fiecare pereche de stări cu aceeași n, l și λ, așa cum se poate arăta, iau naștere două stări : una pară, iar cealaltă impară, pe care le-am notat cu $\lambda_g\,nl$ și $\lambda_u\,nl$ Obținem astfel stările *

$$\left.\begin{array}{l} \sigma_g\,1s\ \ \sigma_g\,2s\ \ \sigma_g\,2p\ \ \pi_g\,2p\ \ \sigma_g\,3s\ \ \sigma_g\,3p\ \ \pi_g\,3p\ \ \sigma_g\,3d\ \ \pi_g\,3d\ \ \delta_g\,3d\ \ldots \\ \sigma_u\,1s\ \ \sigma_u\,2s\ \ \sigma_u\,2p\ \ \pi_u\,2p\ \ \sigma_u\,3s\ \ \sigma_u\,3p\ \ \pi_u\,3p\ \ \sigma_n\,3d\ \ \pi_u\,3d\ \ \delta_u\,3d\ \ldots \end{array}\right\} \tag{24.32}$$

În conformitate cu proprietățile generale ale electronilor σ_g, σ_u, π_g, π_u, ..., analizate în § 24.4 (vezi p. 871), ne putem aștepta ca electronii în stările σ_g, π_u, δ_g, ... să fie de legătură, iar în stările σ_u, π_g, δ_u, ... de antilegătură.

* Spre deosebire de cazul stabilirii unei corespondențe cu atomul contopit, aici paritatea și imparitatea electronilor s, p, d, ... nu joacă rol, deoarece poziția protonilor din moleculă nu coincide cu centrul de simetrie.

În conformitate cu aceasta, cu prilejul apropierii protonilor, energia electronului în primul caz trebuie să descrească în comparație cu energia lui din atomul de hidrogen, iar în al doilea caz să crească. Din fiecare stare *nl* a atomului de hidrogen se obțin, în conformitate cu (24.32), două stări. Ne putem aștepta ca una dintre ele se va caracteriza prin curba de atracție, iar cealaltă prin curba de repulsie.

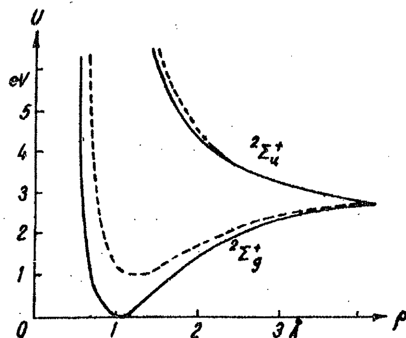


Fig. 24.8. — Curba de atracție și curba de repulsie pentru ionul H_2^+.

Într-adevăr, din starea fundamentală a atomului de hidrogen $1s^2S_{1/2}$ rezultă, așa cum arată calculul riguros, starea stabilă $\sigma_g 1s^2 \Sigma_g^+$ care este o stare fundamentală a lui H_2^+ cu o energie de disociere 2,65 eV, și o stare nestabilă $\sigma_u 1s^2 \Sigma_u^+$. Curbele corespunzătoare de energie potențială — curba de atracție pentru prima stare și curba de repulsie pentru a doua stare — sînt reprezentate în figura 24.8. Valoarea teoretică a energiei de disociere (2,65 eV) coincide cu valoarea determinată experimental din energia moleculei H_2 și din potențialele de ionizare pentru H și H_2. Din stările bicuantice ale atomului de hidrogen rezultă, de asemenea, stări stabile și nestabile ale ionului H_2^+, însă energia de disociere pentru stările stabile se obține considerabil mai mică decît energia de disociere a stării fundamentale și, ca atare, nu poate fi urmărită prin metode spectroscopice.

Existența moleculei stabile H_2^+ demonstrează în mod intuitiv că este posibilă realizarea unei legături chimice monoelectronice de tip homeopolar datorită electronului molecular care se mișcă între nuclee și care face să se atragă aceste nuclee. Destul de importantă este cu acest prilej dependența dintre densitatea norului electronului molecular și proprietățile norului electronic al electronului atomic. Electronul atomic se poate afla în vecinătatea nucleului *A* sau al lui *B*. Densitatea norului electronic dintre nuclee, care determină tăria legăturii (vezi § 24.4, p. 871) se constată a fi cu atît mai mare, cu cît se suprapun mai mult norii electronici ai electronului corespunzători aflării lui în preajma nucleului *A* și în preajma nucleului *B*. În felul acesta, legătura cea mai stabilă se obține atunci cînd există o suprapu-

nere maximă a norilor electronici, corespunzători aflării electronului la ambii atomi care formează legătura. Dacă, dimpotrivă, suprapunerea este mică, atunci legătura dintre atomi nu se poate realiza. Obținem un criteriu calitativ care caracterizează stabilirea legăturii chimice. Acest criteriu joacă un rol important în teoria valenței orientate din moleculele poliatomice, care va fi analizată în capitolul 26 (vezi p. 946).

Rezultatele expuse rezultă din dependența dintre funcțiile de undă ale stărilor moleculare $\lambda_g nl$ și $\lambda_u nl$ și funcțiile de undă corespunzătoare stărilor atomice nl_A și nl_B. Expresiile aproximative pentru funcțiile de undă moleculare pară $\psi_{\lambda_g nl}$ și impară $\psi_{\lambda_u nl}$ prin funcțiile de undă atomice ψ_{nl_A} și ψ_{nl_B} se obțin dacă se ia suma și diferența acestor funcții:

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\lambda_g nl} &= c\,(\psi_{nl_A} \pm \psi_{nl_B}), \\ \psi_{\lambda_u nl} &= c\,(\psi_{nl_A} \mp \psi_{nl_B}). \end{aligned}\right\} \qquad (24.33)$$

Semnul de deasupra se ia pentru stările σ și δ, iar cel de dedesubt pentru stările π; c este un factor de normare.

În virtutea simetriei problemei, valorile funcțiilor de undă atomice ψ_{nl_A} și ψ_{nl_B} în planul mediu sînt aceleași pînă la semn; dat fiind că funcția de undă este în general determinată pînă la un factor egal în valoare absolută cu unitatea, semnul se poate totdeauna alege în așa fel, încît valorile funcțiilor de undă în planul mediu să coincidă și ca semn. De exemplu, pentru starea *s*, funcția de undă depinde numai de distanța dintre electron și nucleu și, de-a lungul sferelor de rază *r*, are o valoare constantă (fig. 24.9 *a*); în planul mediu, pentru toate punctele $r_A = r_B$ (r_A și r_B sînt distanțele electronului față de nucleele *A* și respectiv, *B*), valorile $\psi_{nl_A}(r_A)$ și $\psi_{nl_B}(r_B)$ sînt aceleași.

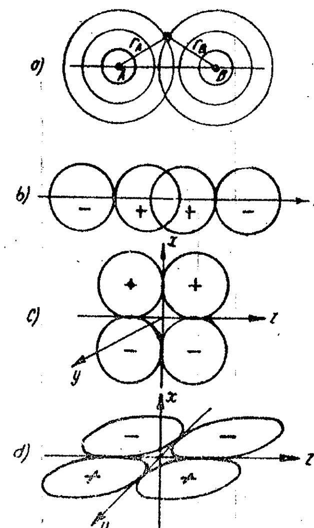


Fig. 24.9. — Suprapunerea funcțiilor de undă ale electronilor atomari: *a* — pentru electroni $s\sigma$; *b* — pentru electroni $p\sigma$; *c*, *d* — pentru electroni $p\pi$.

Se poate verifica că în cazul suprapunerii funcțiilor de undă se obțin semnele indicate în (24.33). Cînd funcțiile de undă se suprapun cu semnul +, atunci, în cazul stărilor σ și δ se obțin stări pare, iar în cazul stărilor π impare; dimpotrivă, cînd funcțiile de undă se suprapun cu semnul —, în primul caz se obțin stări impare, iar în cel de-al doilea pare. Pentru perechile de stări ($\sigma_g 1s$, $\sigma_u 1s$), ($\sigma_g 2p$, $\sigma_u 2p$) și ($\pi_g 2p$, $\pi_u 2p$), suprapunerea funcțiilor de undă este ilustrată de figura 24.9 *a*, *b*, *c*, *d*. Cu acest prilej, suprapunerea funcțiilor de undă ψ_{1s} ale stărilor *s* dă funcții de undă axial simetrice $\psi_{\sigma_g 1s}$ și $\psi_{\sigma_u 1s}$, suprapunerea funcțiilor de undă ψ_{2p_z} ale stărilor *p* orientate de-a lungul axei moleculei *z* dă de asemenea funcții de undă axial simetrice $\psi_{\sigma_g 2p}$ și $\psi_{\sigma_u 2p}$, iar suprapunerea funcțiilor de undă ψ_{2p_x} ale stărilor *p* orientate de-a lungul axei *x*, perpendiculară pe axa moleculei, dă funcțiile de undă $\psi_{\pi_u 2p}$ și $\psi_{\pi_g 2p}$, care au un plan nodal care trece prin axa moleculei (planul *yz* din fig. 24.9 *c*). Făcînd comparația cu figura 24.5 (p. 871), constatăm că cu ocazia suprapunerii funcțiilor cu semnul plus avem stările σ_g și π_u, iar în cazul suprapunerii cu semnul minus avem stările σ_u și π_g. Menționăm că funcțiile π se pot obține atît cu ocazia suprapunerii funcțiilor de undă ψ_{2p_x}, orientate de-a lungul axei *x*, cît și cu ocazia suprapunerii funcțiilor de undă analoge ψ_{2p_y}, orientate de-a lungul axei *y*; aceste funcții prezintă un plan nodal *xz* (fig. 24.9 *d*). Ca urmare obținem cîte două funcții ψ_{π_g} și ψ_{π_u} în locul unei funcții ψ_{σ_g} și al unei funcții ψ_{σ_u}, fapt care și conduce la dubla degenerare a

stărilor π, dacă nu se ține seama de spin, și la cvadrupla degenerare a lor, dacă se ține seama de spin.

Funcțiile de undă (24.33) prezintă acea proprietate importantă conform căreia una dintre ele își păstrează semnul, iar cealaltă și-l schimbă cu ocazia permutării nucleelor identice, adică una este simetrică, iar cealaltă antisimetrică (vezi § 24.2, p. 863). Permutarea nucleelor identice (echivalentă rotației C_2 cu 180° în jurul axei perpendiculare pe axa moleculei) conduce la înlocuirea în (24.33) a lui ψ_{nl_A} prin ψ_{nl_B} și invers; ca urmare, funcția de undă în cazul semnului plus nu se schimbă, iar în cazul semnului minus își schimbă semnul. În primul caz, funcția de undă ψ și densitatea electronică $|\psi|^2$ sînt diferite de zero în planul mediu, iar în cel de-al doilea caz ele sînt egale cu zero; în mod corespunzător avem electroni de legătură și de antilegătură. Cu cît suprapunerea în planul mediu a funcțiilor de undă atomice este mai mare, cu atît sînt mai mari în cazul semnului plus, densitatea electronică în planul mediu și cu atît mai intensă este acțiunea de legătură a electronilor σ_g și π_u. Funcțiile de undă riguroase ale electronului molecular diferă de funcțiile de undă aproximative (24.33), însă ele se bucură de aceeași simetrie *, păstrîndu-se proprietatea fundamentală a funcțiilor (24.33): densitatea electronică în planul mediu este diferită de zero pentru funcțiile simetrice și egală cu zero pentru cele antisimetrice. De aceea considerațiile calitative asupra suprapunerii funcțiilor de undă și a suprapunerii norilor electronici corespunzători, obținuți pentru funcțiile aproximative, trebuie să fie valabile și pentru cele riguroase.

Se poate obține dependența energiei stărilor simetrică și antisimetrică (prin urmare pară și impară) de distanța dintre nuclee, adică se pot găsi curbele corespunzătoare de energie potențială. Operatorul energiei este de forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B}, \tag{24.34}$$

unde e^2/ρ este energia de repulsie a nucleelor, $-e^2/r_A$ energia de atracție a electronului de către nucleul A, $-e^2/r_B$ energia lui de atracție de către nucleul B, care depind în mod corespunzător de distanța dintre nuclee ρ și de distanțele r_A și r_B dintre electroni și nucleele A și B (fig. 24.10). Din forma operatorului energiei, care depinde numai de distanțele situate într-un singur plan, nu însă și de azimutul φ al acestui plan față de axa moleculei, rezultă dintr-o dată că variabilele se separă și cu ocazia rezolvării ecuației undei

$$\hat{H}\psi(r_A, r_B, \varphi;\ \rho) = E(\rho)\,\psi(r_A, r_B, \varphi;\ \rho), \tag{24.35}$$

unde distanța ρ dintre nuclee intervine cu un parametru (vezi (17.68)), funcția de undă este de forma

$$\psi(r_A, r_B, \varphi;\ R) = \psi_0(r_A, r_B;\ \rho)\ \Phi(\varphi), \tag{24.36}$$

adică reprezintă produsul dintre funcția de undă $\psi_0(r_A, r_B;\ \rho)$, care depinde numai de coordonatele r_A și r_B și de parametrul ρ, și funcția de undă $\Phi(\varphi)$, care depinde numai de coordonata φ. Funcția $\Phi(\varphi) = e^{\pm i\lambda\varphi}$ este o funcție proprie a operatorului $\hat{l}_z$ a proiecției momentului orbital al electronului pe axa moleculei (vezi (24.23)).

Așa cum s-a menționat mai înainte (p. 875), pentru ionul H_2^+ problema din mecanica cuantică se rezolvă riguros, însă ne vom mulțumi cu rezolvarea aproximativă a ecuației (24.35), rezolvare care poate fi extinsă și pentru cazul moleculelor formate din doi atomi identici.

În cazul unei distanțe dintre nuclee infinit mari, cînd electronul se găsește în vecinătatea nucleului A ($\rho \to \infty$, $r_B \to \infty$), obținem ecuația

$$\hat{H}_{0A}\,\psi_A = \left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta - \frac{e^2}{r_A}\right\}\psi_A = E_0\,\psi_A \tag{24.37}$$

* În afară de paritate și imparitate (g și u), simetrie și antisimetrie (s și a), funcțiile de undă (24.33) sînt în conformitate cu (24.11), pozitive și negative (+ sau −); ele sînt fie ambele pozitive, fie ambele negative, în particular, în cazul stărilor σ ambele sînt pozitive (vezi fig. 24.9, a și b); în acest caz funcția pară este simetrică, iar cea impară antisimetrică.

pentru funcția de undă $\psi_A = \psi_{nl_A}$. În mod analog, în cazul cînd electronul se găsește în preajma nucleului B ($\rho \to \infty$, $r_A \to \infty$), obținem ecuația

$$\hat{H}_{0B}\,\psi_B = \left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta - \frac{e^2}{r_B}\right\}\psi_B = E_0\,\psi_B \tag{24.38}$$

pentru funcția de undă $\psi_B = \psi_{nl_B}$. Alegînd drept $\psi(r_A, r_B, \varphi;\ \rho)$ în aproximația de ordin zero combinațiile liniare ale funcțiilor $\psi_A = \psi_{nl_A}$ și $\psi_B = \psi_{nl_B}$ sub forma (24.33), putem găsi energia în prima aproximație, mediind operatorul energiei în raport cu funcțiile din aproximația de ordin zero. Obținem

$$E_1 = \int \psi\,\hat{H}\,\psi\,d\tau = c^2 \int (\psi_A \pm \psi_B)\,\hat{H}\,(\psi_A \pm \psi_B)\,d\tau, \tag{24.39}$$

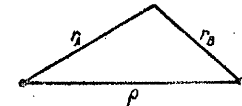


Fig. 24.10. — Distanțele dintre particule în ionul molecular de hidrogen.

unde $d\tau$ este elementul de volum al integralei.

Constanta c din (24.33) se determină din condiția de normare (luăm funcțiile reale)

$$\int \psi^2\,d\tau = c^2\left(\int \psi_A^2\,d\tau + \int \psi_B^2\,d\tau \pm 2\int \psi_A\,\psi_B\,d\tau\right) = 2c^2(1 \pm s) = 1, \tag{24.40}$$

unde

$$S = \int \psi_A\,\psi_B\,d\tau \tag{24.41}$$

este *integrala de suprapunere*, diferită de zero în virtutea neortogonalității funcțiilor ψ_A și ψ_B, corespunzătoare aflării electronului la atomii diferiți (vezi fig. 24.7) și care depinde de suprapunerea acestor funcții. Din (24.40) rezultă că

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}. \tag{24.42}$$

Calcularea energiei E_1 după formula (24.39) cu luarea în considerare a relațiilor (24.34), (24.37), (24.38), (24.42) și (24.41) dă

$$E_1 = \frac{1}{2(1 \pm S)}\int (\psi_A \pm \psi_B)\left\{\left(\hat{T} + \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_A}\right)\psi_A - \frac{e^2}{r_B}\psi_A \pm \left(\hat{T} + \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_B}\right)\psi_B \mp \right.$$
$$\left.\mp \frac{e^2}{r_A}\psi_B\right\}d\tau = \frac{1}{2(1 \pm S)}\left[2\left(E_0 + \frac{e^2}{\rho}\right)(1 + S) - \int \frac{e^2}{r_B}\psi_A^2\,d\tau \mp \right. \tag{24.43}$$
$$\left.\mp \int \frac{e^2}{r_A}\psi_A\,\psi_B\,d\tau - \int \frac{e^2}{r_A}\psi_B^2\,d\tau \mp \int \frac{e^2}{r_B}\psi_B\,\psi_A\,d\tau\right],$$

de unde

$$E_1 = E_0 + \frac{e^2}{\rho} + \frac{K \pm C}{1 \pm S}, \tag{24.44}$$

unde

$$K = -\int \frac{e^2}{r_B}\psi_A^2\,d\tau = -\int \frac{e^2}{r_A}\psi_B^2\,d\tau \tag{24.45}$$

și

$$C = -\int \frac{e^2}{r_A}\psi_A\,\psi_B \cdot d\tau = -\int \frac{e^2}{r_B}\psi_B\,\psi_A\,d\tau. \tag{24.46}$$

Aici K este *integrala coulombiană*, care determină valoarea medie a energiei de atracție a electronului de către celălalt nucleu, iar C așa-zisa *integrală de rezonanță*. Integrala de rezonanță

56—c. 168

este negativă, şi în valoare absolută este cu atît mai mare cu cît suprapunerea funcţiilor de undă ψ_A şi ψ_B este mai mare. Pentru starea simetrică, energia este

$$E_{1s} = E_0 + \frac{e^2}{\rho} + \frac{K}{1+S} + \frac{C}{1+S}, \qquad (24.47)$$

iar pentru cea antisimetrică

$$E_{1a} = E_0 + \frac{e^2}{\rho} + \frac{K}{1-S} - \frac{C}{1-S}. \qquad (24.48)$$

O dată cu micşorarea distanţei dintre nuclee creşte suprapunerea funcţiilor de undă ψ_A şi ψ_B, integrala de rezonanţă creşte în valoare absolută şi condiţionează micşorarea energiei stării simetrice şi creşterea energiei stării antisimetrice, ceea ce conduce la apariţia curbei de atracţie în primul caz şi a curbei de repulsie în al doilea caz. Curbele calculate după metoda descrisă pentru stările ionului H_2^+ şi care se obţin din starea fundamentală a atomului de hidrogen, sînt arătate în figura 24.8 punctat (p. 878); pentru starea stabilă $^2\Sigma_g^+$, care este o stare fundamentală a ionului H_2^+, energia de disociere se constată a fi egală cu 1,7 eV în loc de 2,65 eV, iar distanţa de echilibru constituie 1,30 Å în loc de 1,06 Å, ceea ce se datoreşte caracterului aproximativ al calculului. Deşi nu se obţine o concordanţă cantitativă, din punct de vedere calitativ imaginea este cît se poate de corectă şi dovedeşte aplicabilitatea metodei descrise pentru lămurirea naturii legăturii chimice.

§ 24.7. STĂRILE ELECTRONICE ŞI LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN MOLECULA DE HIDROGEN

Molecula de hidrogen, al cărui spectru prezintă un mare interes ca atare*, reprezintă cea mai simplă moleculă în care legătura se realizează prin intermediul a doi electroni. În afară de interacţiunea electronilor cu protonii, un rol esenţial îl joacă şi interacţiunea electronilor dintre ei, repulsia lor reciprocă. Existenţa interacţiunii dintre electroni reprezintă deosebirea caracteristică a moleculei H_2 şi a tuturor celorlalte molecule mai complicate de molecula H_2^+, tratată în paragraful precedent.

Problema privind molecula de hidrogen poate fi rezolvată cu o mare precizie prin metodele mecanicii cuantice; în cursul rezolvării sînt luate în considerare toate interacţiunile din moleculă. Pentru stările $^1\Sigma_g^+$ şi $^3\Sigma_u^+$ care rezultă din doi atomi de hidrogen aflaţi în stare fundamentală (vezi § 24.3 mai ales sfîrşitul lui), pot fi calculate curbele corespunzătoare de atracţie şi de repulsie reprezentate în figura 24.11; de asemenea se poate determina teoretic valoarea energiei de disociere, care coincide cu valorile găsite experimental. Din punctul de vedere al studiului stabilităţii stărilor electronice şi a legăturii chimice în molecule mai complicate, pentru noi prezintă un interes deosebit aplicarea metodelor aproximative de tratare a problemei legăturii chimice din mecanica cuantică. Aceste metode sînt aplicabile atît la molecula de hidrogen, cît şi la molecule mai complicate, biatomice şi poliatomice, permiţînd să se explice, pe baza reprezentărilor cuantice, natura legăturii chimice homeopolare.

* Spectrului acestei molecule îi este consacrată chiar o monografie de către Richardson [52].

Problema privind legătura chimică poate fi tratată în două moduri diferite şi în mod corespunzător se utilizează în general două metode aproximative pentru calculul legăturii chimice.

Prima tratare se bazează pe analiza electronilor moleculari şi a păturilor electronice moleculare formate de ei. În acest caz, mai întîi se caracterizează starea fiecărui electron în parte, iar apoi se ia în considerare interacţiunea dintre electroni *. Metoda în cauză, aplicată pentru prima oară de către Mulliken şi Hund, iar apoi dezvoltată de Herzberg şi Lenard-Jones, poartă denumirea de metoda *orbitelor moleculare* sau a *orbitalilor moleculari* (*orbitals*) şi se notează de multe ori pe scurt ca metoda MO **.

Termenul orbital se utilizează dacă se evită utilizarea termenului „orbită" pentru electron; prin orbital se înţelege funcţia de undă a electronului molecular într-o anumită stare. Funcţiile de undă monoelectronice moleculare în metoda orbitalilor moleculari se pot determina direct pentru moleculă sau se pot construi din funcţiile de undă atomice ale electronilor atomici care formează molecula, vezi (24.33); în ultimul caz se utilizează frecvent notaţia LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), combinaţiile liniare ale orbitalilor atomici.

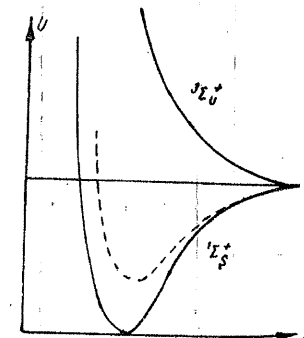


Fig. 24.11. — Curba de atracţie şi curba de repulsie pentru molecula de hidrogen.

A doua tratare se bazează pe analiza interacţiunilor dintre doi electroni care aparţin atomilor ce formează legătura chimică şi realizează legătura în cauză. Pentru aceşti electroni care aparţin la atomi diferiţi, se ţine seama concomitent de interacţiunea fiecărui electron cu celălalt nucleu, cum şi de interacţiunea dintre electroni. Doi electroni analizaţi cu spini orientaţi antiparalel formează *o pereche electronică*, care realizează o legătură simplă (sau unitară). Această metodă, utilizată pentru prima oară de către Heitler şi London la molecula de hidrogen şi dezvoltată apoi pentru molecule poliatomice de către Slater şi Pauling, poartă denumirea de *metoda perechilor electronice* sau *metoda legăturilor de valenţă*, fiind notată pentru prescurtare cu VB***.

În metoda legăturilor de valenţă, din funcţiile de undă ale electronilor atomilor care formează legătura se construieşte imediat funcţia de undă aproximativă pentru perechea de electroni.

Metoda orbitalilor moleculari şi metoda perechilor electronice reprezintă două aproximaţii diferite în teoria legăturii chimice, care, într-o serie de cazuri, conduc la rezultate finale identice. În alte cazuri, una dintre metode permite obţinerea comodă a rezultatelor pe care cealaltă metodă nu le

* Luarea în considerare parţială a acestei interacţiuni poate fi efectuată în principiu după metoda cîmpului self-consistent, analizînd mişcarea electronului molecular în cîmpul celorlalţi electroni, după cum se procedează în mod analog la calculul atomilor (vezi § 7.1, p. 236).
** *MO method* — metoda orbitalilor moleculari (*Molecular Orbitals*).
*** *VB method* — metoda legăturilor de valenţă (*Valence Bonds*).

poate oferi sau le oferă, însă cu anumite dificultăți. În metoda perechilor electronice, formarea legăturii chimice de către doi electroni se găsește chiar la temelia metodei; în metoda orbitalilor moleculari, același rezultat se obține datorită existenței a doi electroni moleculari echivalenți, de exemplu σ^2 și π^2. În același timp, în cazul păturii σ^2, în virtutea principiului lui Pauli, se produce automat compensarea spinilor (pătura σ^2 dă starea $^1\Sigma$, vezi tabela 24.2, p. 874), ca și pentru metoda perechilor electronice*; în cazul însă a doi electroni π^2 sau δ^2, o asemenea compensare nu este obligatorie, și aceasta deosebește metoda orbitelor electronice de metoda perechilor electronice. Deosebirea esențială dintre aceste metode constă în aceea că metoda perechilor electronice este în general neaplicabilă la cazul cel mai simplu, al legăturii monoelectronice (de asemenea și la cazurile de legături realizate prin orice număr impar de electroni), explicabilă în mod natural pe baza metodei orbitalilor moleculari (vezi calculul legăturii chimice la ionul H_2^+, tratat în paragraful precedent). Însă metoda perechilor electronice prezintă avantajul că ține seama chiar de la început de interacțiunea dintre electroni.

Trebuie subliniat că această interacțiune se ia în considerare nu numai direct, cu ocazia calculului energiei moleculei, dar și indirect, datorită faptului că se elimină automat posibilitatea aflării simultane a ambilor electroni în preajma aceluiași atom. La aplicarea metodei orbitalilor moleculari, ambii electroni se pot găsi în preajma unuia dintre atomi (vezi mai jos formula (24.50)), însă repulsia dintre electroni trebuie să reducă considerabil probabilitatea realizării acestei situații (în conformitate cu metoda Heitler și London, probabilitatea găsirii simultane a ambilor electroni în preajma unuia dintre atomi este nulă).

Să analizăm aplicarea ambelor metode la molecula de hidrogen, considerînd că atomii inițiali de hidrogen se găsesc în starea 1 *s*.

După metoda orbitalilor moleculari, starea fundamentală a moleculei se obține atunci cînd doi electroni completează pătura moleculară σ_g 1*s*, în care, la ionul H_2^+ în starea fundamentală, există un singur electron. Configurației $(\sigma_g\ 1s)^2$ îi corespunde starea $^1\Sigma_g^+$, care și este starea fundamentală a moleculei de hidrogen. Energia de disociere a moleculei în starea $^1\Sigma_g^+$ este determinată de acțiunea de legătură a ambilor electroni σ_g 1*s*. Faptul că această energie, avînd valoarea 4,75 eV**, depășește cu mai puțin decît de două ori energia de disociere a ionului H_2^+, egală cu 2,65 eV, se explică calitativ prin repulsia reciprocă a electronilor care reduce stabilitatea legăturii. Cauza formării legăturii chimice la molecula H_2, ca și la ionul H_2^+, este atracția nucleelor de către electronii care se mișcă între ei. Este incorect să se considere (așa cum se face uneori) că pentru formarea legăturii este esențială interacțiunea dintre electroni. Această interacțiune reduce stabilitatea legăturii. Participarea la formarea legăturii a doi electroni cu aceleași caracteristici constituie rezultatul acțiunii principiului lui Pauli, care admite existența a doi electroni echivalenți, iar în cazul electronilor σ numai a doi.

* În cazul metodei legăturilor de valență, compensarea spinilor pentru perechea electronică se produce de asemenea în virtutea principiului lui Pauli.

** Energia de disociere D_0 este egală cu 4,48 eV, iar energia $D_e = D_0 + \frac{1}{2}\nu_e\left(1 - \frac{1}{2}x_e\right) = 4{,}75$ eV (vezi (20.92)).

Funcția de undă aproximativă pentru starea $(\sigma_g\ 1s)^2\ ^1\Sigma_g^+$ a moleculei H_2, care reprezintă produsul funcțiilor de undă ale diverșilor electroni în conformitate cu (24.33), este de forma

$$\psi = \psi_{\sigma_g 1s}(1)\,\psi_{\sigma_g 1s}(2) = c^2\,(\psi_A(1) + \psi_B(1))\,(\psi_A(2) + \psi_B(2)), \qquad (24.49)$$

unde argumentele 1 și 2 din paranteze se referă la coordonatele primului și celui de-al doilea electron, iar $\psi_A(1) = \psi_{1s_A}(1)$, $\psi_B(1) = \psi_{1s_B}(1)$. Funcția de undă (24.49) poate fi scrisă sub forma

$$\psi = c^2\,[\psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_B(1)\,\psi_A(2) + \psi_A(1)\,\psi_A(2) + \psi_B(1)\,\psi_B(2)]. \qquad (24.50)$$

Primii doi termeni corespund găsirii electronilor la nuclee diferite: fie a primului la nucleul *A*, și a celui de-al doilea la nucleul *B*, fie, invers, a primului la nucleul *B* și a celui de-al doilea la nucleul *A*. Ultimii doi termeni corespund găsirii ambilor electroni la același nucleu: la nucleul *A* sau la nucleul *B*; din această cauză, acești termeni pot fi denumiți *ionici*. Probabilitatea de a afla electronii în vecinătatea unui nucleu se constată a fi aceeași ca și cea de a-i afla la nuclee diferite*. Repulsia dintre electroni trebuie să reducă această probabilitate (vezi mai sus, p. 884), adică coeficienții termenilor ionici din (24.50) au valori mărite.

În cazul metodei perechilor de electroni, aplicată pentru prima oară, așa cum s-a menționat mai sus, de către Heitler și London tocmai la molecula de hidrogen, drept stare inițială se consideră starea sistemului în care în preajma fiecărui nucleu se găsește cîte un electron. Pentru o asemenea stare, în cazul cînd distanța dintre atomi tinde spre infinit, corespunde energia $2E_0$, unde E_0 este energia atomului de hidrogen în starea 1 *s*. O astfel de stare poate fi realizată pe două căi: fie primul electron se găsește în preajma nucleului *A*, iar cel de-al doilea în preajma nucleului *B* (prima cale), fie, invers, al doilea electron se găsește în preajma nucleului *A*, iar primul în preajma nucleului *B* (a doua cale). Aceste două stări nu satisfac însă condițiile de simetrie în raport cu permutarea electronilor. Starea sistemului în ansamblu trebuie să fie simetrică sau antisimetrică în raport cu permutarea electronilor (vezi p. 87**), iar în cazul permutării electronilor prima stare trece în a doua, iar a doua în prima. În felul acesta avem două stări cu aceeași energie, care diferă prin așezarea electronilor în preajma nucleelor *A* și *B*, analog cazului ionului H_2^+ (vezi p. 877). Aici apar de asemenea două stări noi: una este simetrică, cealaltă antisimetrică în raport cu permutarea electronilor. Un calcul aproximativ arată că, la luarea în considerare a interacțiunilor dintre nuclee, a electronilor cu alte nuclee și a electronilor între ei, energia E_s a stării simetrice se micșorează o dată cu micșorarea distanței dintre nuclee, iar energia E_a a stării antisimetrice crește în acest caz. În primul caz obținem o curbă de atracție, iar în cel de-al doilea o curbă de repulsie, în conformitate cu figura 24.11, care arată rezultatele calculului riguros. Se poate de asemenea arăta că prima stare este o stare de singleți, $^1\Sigma_g$, iar cea de-a doua o stare de tripleți, $^3\Sigma_u^+$. În felul acesta, metoda Heitler-

* După cum se știe, dacă starea ψ este o suprapunere a stărilor ψ_i, $\psi = \sum_i c_i\,\psi_i$, probabilitatea de a afla sistemul în starea ψ_i este proporțională cu $|c_i|^2$. În cazul de față, toți c_i sînt egali.

** Vezi de asemenea § 10.2, p. 334. Aici este vorba de permutarea coordonatelor spațiale ale electronilor și de aceea funcția de undă poate fi atît antisimetrică, cît și simetrică. Doar la luarea în considerare a spinului ea este obligatoriu antisimetrică (vezi p. 335 și urm., de asemenea p. 888).

London conduce la rezultate corecte, dînd dintr-o dată atît curba de atracție cît și curba de repulsie.

În metoda orbitalilor moleculari, inițiale sînt stările monoelectronice $\sigma_g\, 1s$ și $\sigma_u\, 1s$ și, în afară de starea discutată $(\sigma_g\, 1s)^2\, {}^1\Sigma_g^+$, sînt posibile și stările $(\sigma_g\, 1s)\, (\sigma_u\, 1s)\, {}^3\Sigma_u^+$, $(\sigma_g\, 1s)\, (\sigma_u\, 1s)\, {}^1\Sigma_u^+$ și $(\sigma_u\, 1s)^2\, {}^1\Sigma_g^+$. Un studiu special arată că ultimele două stări rezultă din stările ionice $H^- + H^+$ și $H^+\, H^-$. Starea $(\sigma_g\, 1s)\, (\sigma_u\, 1s)\, {}^3\Sigma_u^+$ nu este stabilă și se obține astfel un acord cu concluziile metodei lui Heitler-London, care conduce dintr-o dată la acest rezultat.

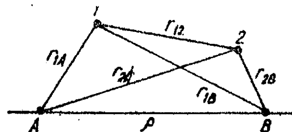


Fig. 24.12. — Distanțele dintre particule în molecula de hidrogen.

Una dintre consecințele importante ale rezolvării problemei după metoda perechilor electronice constă în aceea că stabilitatea legăturii este cu atît mai mare, cu cît norii electronici ai electronilor atomici se suprapun mai mult. Acest rezultat concordă cu rezultatul ce se obține după metoda orbitalilor moleculari, în ciuda faptului că aici dependența energiei stărilor electronice de distanța dintre nuclee este întrucîtva diferită. Se constată că criteriul suprapunerii norilor electronici, care caracterizează stabilitatea legăturii, este comun pentru amîndouă metodele aproximative.

Să analizăm mai în amănunt rezolvarea problemei moleculei de hidrogen după metoda Heiter-London [327].

Operatorul energiei are o formă analogă cu (24.34) :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_1 - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_2 + \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{12}}, \tag{24.51}$$

unde r_{1A}, r_{1B}, r_{2A}, r_{2B} sînt distanțele dintre primul și cel de-al doilea electron și nucleele respective, iar r_{12} distanța dintre electroni (fig. 24.12). Deosebirea fundamentală față de (24.34) constă în aceea că aici se adaugă energia de repulsie a electronilor e^2/r_{12}. Căutăm soluția ecuației

$$\hat{H}\,\psi\,(1,\,2) = E\,(\rho)\,\psi\,(1,\,2), \tag{24.52}$$

unde funcția de undă ψ (1,2) depinde de coordonatele primului și celui de-al doilea electron și de distanța dintre nuclee (aceasta din urmă fiind un parametru). În cazul în care distanța dintre nuclee tinde spre infinit, dacă primul electron se găsește în preajma nucleului A, iar cel de-al doilea în preajma nucleului B ($\rho \to \infty$, $r_{1B} \to \infty$, $r_{2A} \to \infty$, $r_{12} \to \infty$), obținem ecuația

$$(\hat{H}_{0A} + \hat{H}_{0B})\,\psi_0\,(1,\,2) = \left\{\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{1A}}\right) + \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{2B}}\right)\right\}\psi_0\,(1,\,2) = E\,(\infty)\,\psi_0\,(1,2), \tag{24.53}$$

în care variabilele se separă. Soluția lui (24.53) este funcția

$$\psi_0\,(1,\,2) = \psi_A\,(1)\;\psi_A\,(2), \tag{24.54}$$

unde ψ_A (1) și ψ_B (2) sînt soluțiile ecuațiilor (24.37) și (24.38) ; de observat că ψ_A depinde de coordonatele primului electron, iar ψ_B de coordonatele celui de-al doilea ; $E\,(\infty) = 2E_0$. Dacă

cel de-al doilea electron se găsește în preajma nucleului A, iar primul în preajma nucleului B, atunci pentru $\rho \to \infty$ se obține o ecuație analogă, a cărei soluție este funcția

$$\psi_0\,(2,\,1) = \psi_A\,(2)\;\psi_B\,(1). \tag{24.55}$$

Suma și diferența funcțiilor (24.54) și (24.55) satisfac condițiile de simetrie în raport cu permutarea electronilor :

$$\left.\begin{aligned} \psi_s &= c\,(\psi_A\,(1)\;\psi_B\,(2) + \psi_A\,(2)\;\psi_B\,(1)), \\ \psi_a &= c\,(\psi_A\,(1)\;\psi_B\,(2) - \psi_A\,(2)\;\psi_B\,(1)). \end{aligned}\right\} \tag{24.56}$$

Cu ocazia permutării electronilor, funcția ψ_s nu-și schimbă semnul, adică este simetrică, iar funcția ψ_a schimbă semnul, adică este antisimetrică. Aceste funcții sînt funcții corecte ale aproximației de ordin zero. În prima aproximație energia se obține, ca și în cazul ionului H_2^+, prin medierea operatorului $\hat{H}$ după funcțiile aproximației de zero

$$E_1 = \int \psi\,\hat{H}\,\psi\,\mathrm{d}\tau = c^2 \int (\psi_A\,(1)\;\psi_B\,(2) \pm \psi_A\,(2)\;\psi_B\,(1))\;\hat{H}\,(\psi_A\,(1)\;\psi_B\,(2) \pm \psi_A\,(2)\;\psi_B\,(1))\,\mathrm{d}\tau, \tag{24.57}$$

unde $\mathrm{d}\tau$ este elementul de volum al integrării, care acum se face în raport cu coordonatele ambilor electroni ($\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}\tau_1,\, \mathrm{d}\tau_2$ unde $\mathrm{d}\tau_1$ și $\mathrm{d}\tau_2$ se referă la primul și cel de-al doilea electron). Constanta c din (24.57) se determină din condiția de normare

$$\int \psi^2\,\mathrm{d}\tau = c^2 \left[\int \psi_A^2\,(1)\,\mathrm{d}\tau_1 \int \psi_B^2\,(2)\,\mathrm{d}\,\tau_2 + \int \psi_A^2\,(2)\,\mathrm{d}\,\tau_2 \int \psi_B^2\,(1)\,\mathrm{d}\tau_1 \pm \pm 2 \int \psi_A\,(1)\,\psi_B\,(1)\,\mathrm{d}\,\tau_1 \int \psi_A\,(2)\,\psi_B\,(2)\,\mathrm{d}\,\tau_2\right] = 2\,c^2\,[1 \pm S^2] = 1, \tag{24.58}$$

unde S este integrala de suprapunere (24.41), aceeași ca pentru ionul H_2^+, și, prin urmare, are valoarea

$$c = \frac{1}{\sqrt{2\,(1 \pm S^2)}}. \tag{24.59}$$

Calcularea energiei E_1 după formula (24.57), cu luarea în considerare a (24.51), (24.37), (24.38), (24.59) și (24.41), dă

$$\begin{aligned} E_1 = \frac{1}{2\,(1 \pm S^2)} \int [\psi_A (1)\,\psi_B (2) \pm \psi_A (2)\,\psi_B (1)] \Big\{ &\psi_B\,(2) \left[\hat{T}_1 - \frac{e^2}{r_{1A}}\right] \psi_A\,(1) + \\ &+ \psi_A\,(1) \left[\hat{T}_2 - \frac{e^2}{r_{2B}}\right] \psi_B\,(2) + \left(\frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) \psi_A\,(1)\;\psi_B\,(2) \pm \\ &\pm \psi_A\,(2) \left[\hat{T}_1 - \frac{e^2}{r_{1B}}\right] \psi_B\,(1) \pm \psi_B\,(1) \left[\hat{T}_2 - \frac{e^2}{r_{2A}}\right] \psi_A\,(2) \pm \\ &\pm \left(\frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) \psi_A\,(2)\;\psi_B\,(1) \Big\}\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 = \frac{1}{2\,(1 \pm S^2)} \Big\{ 2 \cdot 2\,E_0 (1 \pm S^2) + \\ &+ 2 \int \psi_A^2\,(1)\;\psi_B^2\,(2) \left(\frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) \mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 \pm \\ &\pm 2 \int \psi_A\,(1)\;\psi_B\,(1)\;\psi_A\,(2)\;\psi_B\,(2) \left(\frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) \mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 \Big\}, \end{aligned} \tag{24.60}$$

de unde

$$E_1 = 2E_0 + \frac{K \pm A}{1 \pm S^2}, \tag{24.61}$$

unde

$$K = \int \psi_A^2\,(1)\,\psi_B^2\,(2)\left(\frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) d\tau_1\, d\tau_2 \tag{24.62}$$

și

$$A = \int \psi_A\,(1)\,\psi_B\,(1)\,\psi_A\,(2)\,\psi_B\,(2)\left(\frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}}\right) d\tau_1\, d\tau_2 . \tag{24.63}$$

Aici K este integrala coulombiană, care dă valoarea medie a interacțiunii electrostatice a atomilor, iar A așa-zisa *integrală de schimb*, care, ca și integrala de rezonanță (24.46), este cu atît mai mare în valoare absolută, cu cît suprapunerea funcțiilor de undă ψ_A și ψ_B este mai mare. După cum arată calculul, integrala de schimb este negativă. De aceea energia stării simetrice

$$E_{1s} = 2E_0 + \frac{K}{1+S^2} + \frac{A}{1+S^2} \tag{24.64}$$

se constată a fi mai mică decît energia stării antisimetrice

$$E_{1a} = 2E_0 + \frac{K}{1-S^2} - \frac{A}{1-S^2}. \tag{24.65}$$

Fiind o funcție a distanței dintre nuclee, (24.64) dă curba de atracție, iar (24.65) curba de repulsie. Curbele corespunzătoare, obținute în baza calculării integralelor K, A și S cu ajutorul formulelor (24.62), (24.63) și (24.41), sînt arătate punctat în figura 24.11. Pentru energia de disociere se obține valoarea 3,1 eV în loc de 4,75 eV, iar pentru distanța de echilibru 0,87 Å în loc de 0,74 Å. În felul acesta, metoda Heitler-London dă un tablou calitativ corect. De altfel, ca și în alte cazuri, la aplicarea metodelor aproximative de tipul celor discutate, bazate pe funcții de undă atomice, nu ne putem aștepta la un acord cantitativ.

Să analizăm acum proprietățile de simetrie ale stărilor avînd funcțiile de undă (24.56) în vederea lămuririi caracteristicelor lor. Din simetria axială a funcțiilor atomice s, ψ_A și ψ_B în raport cu axa moleculei, rezultă simetria axială și pozitivitatea în raport cu oglindirea într-un plan care trece prin axa moleculei, a funcțiilor ψ_s și ψ_a, adică aceste funcții corespund stărilor Σ^+. Cu ocazia oglindirii în centru, ceea ce în cazul stărilor Σ echivalează cu permutarea nucleelor, prima funcție își păstrează semnul, adică este pară (starea Σ_g^+), iar cea de-a doua funcție își schimbă semnul, adică este impară (starea Σ_u^+). Starea Σ_g^+, descrisă de funcția ψ_s, simetrică în raport cu permutarea coordonatelor electronilor, este antisimetrică în raport cu permutarea spinilor electronilor și, prin urmare, este o stare de singleți, iar starea Σ_u^+, descrisă de funcția antisimetrică ψ_a, este simetrică în raport cu permutarea electronilor și, prin urmare, este o stare de tripleți (vezi § 10.2, demonstrația pentru funcțiile (24.56) ale moleculelor de hidrogen este identică cu demonstrația pentru funcțiile (10.9), (10.10) ale atomului de heliu). În felul acesta, obținem în cele din urmă pentru molecula de hidrogen starea stabilă fundamentală $^1\Sigma_g^+$, cu energia (24.64), și starea nestabilă $^3\Sigma_u^+$, cu energia (24.65).

Pentru starea fundamentală a moleculei de hidrogen putem compara aspectul funcției de undă obținută după metoda orbitalilor moleculari cu forma ei ce se obține după metoda perechilor electronice. În primul caz, în conformitate cu (24.50) și (24.42),

$$\psi_{O.M.} = \frac{1}{2\,(1+S)}\,\{[\psi_A\,(1)\,\psi_B\,(2) + \psi_A\,(2)\,\psi_B\,(1)] + [\psi_A\,(1)\,\psi_A\,(2) + \psi_B\,(1)\,\psi_B\,(2)]\}, \tag{24.66}$$

iar în cel de-al doilea caz, în conformitate cu (24.56) și (24.59),

$$\psi_{P.E.} = \frac{1}{\sqrt{2\,(1+S^2)}}\,\{\psi_A\,(1)\,\psi_B\,(2) + \psi_A\,(2)\,\psi_B\,(1)\}. \tag{24.67}$$

Asa cum am menționat (vezi p. 885), ultimii doi termeni din (24.66) — termenii ionici — corespund aflării ambilor electroni în preajma aceluiași atom. Observăm că în (24.67) acești termeni lipsesc, în timp ce primii doi termeni coincid. Funcțiile (24.66) și (24.67) reprezintă două cazuri extreme: în primul caz, rolul termenilor ionici este exagerat, deoarece repulsia electronilor reduce probabilitatea lor de a se afla simultan în preajma aceluiași nucleu; în cel de-al doilea, acești termeni pur și simplu lipsesc. S-ar fi putut introduce o funcție aproximativă de tip intermediar

$$\psi = c_1\,[\psi_A\,(1)\,\psi_B\,(2) + \psi_A\,(2)\,\psi_B\,(1)] + c_2\,[\psi_A\,(1)\,\psi_A\,(2) + \psi_B\,(1)\,\psi_B\,(2)], \tag{24.68}$$

în care coeficienții c_1 și c_2 să fie astfel aleși, încît să se obțină un acord cît mai perfect cu experiența. În acest caz valoarea c_2 este mai mică decît c_1, însă mai mare ca zero. Un calcul concret efectuat pentru molecula de hidrogen arată că $c_2 \ll c_1$ și are valoarea 0,06 c_1. O formulă de tip (24.68) poate fi aplicată nu numai la starea fundamentală a moleculei de hidrogen, ci și la stările excitate ale moleculelor mai complicate. Ea poate fi extinsă și la cazul stărilor electronice diferite ψ_A și ψ_B, corespunzătoare atomilor în interacțiune; atunci coeficienții celor doi termeni din a doua paranteză sînt diferiți și obținem

$$\psi = c_1\,[\psi_A\,(1)\,\psi_B\,(2) + \psi_A\,(2)\,\psi_B\,(2)] + c_2\,\psi_A\,(1)\,\psi_A\,(2) + c_3\,\psi_B\,(1)\,\psi_B\,(2). \tag{24.69}$$

În cazul-limită al legăturii ionice, cînd ambii electroni se găsesc în preajma aceluiași atom, avem $c_2 \gg c_1$ și c_3 sau $c_3 \gg c_1$ și c_2, după faptul care dintre atomi este electronegativ. Pentru $c_1 \gg c_2$ și c_3, ca și în cazul moleculei de hidrogen, legătura este tipic homeopolară.

Principala concluzie care se poate trage din compararea metodei orbitalilor moleculari cu metoda perechilor electronice constă în aceea că ambele metode duc la formarea de legături realizate de perechi de electroni. Perechilor de electroni din metoda legăturilor de valență le corespunde perechea de electroni moleculari echivalenți de legătură din metoda orbitalilor moleculari.

§ 24.8. PĂTURILE ELECTRONICE ȘI LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN MOLECULE FORMATE DIN DOI ATOMI IDENTICI

Să analizăm păturile electronice și legătura chimică în molecule formate din doi atomi identici, bazîndu-ne pe electronii de legătură și antilegătură.

Am văzut mai înainte că ionul H_2^+ și molecula H_2 au în starea fundamentală un electron σ_g (σ_g 1s) și, respectiv, doi electroni σ_g ((σ_g 1s)^2). Următorii electroni completează pătura σ_u 1s. Aceasta se întîmplă la ionul He_2^+ și la molecula He_2. În afara celor doi electroni de legătură (σ_g 1s)^2 ionul He_2^+ are în stare normală un electron de antilegătură σ_u 1s, adică configurația lui electronică este* (σ_g 1s)^2 σ_u^* 1s $^1\Sigma_u^+$.

* În cele ce urmează vom nota electronii de antilegătură cu o steluță (σ^*, π^* ș.a.m.d.).

Electronul σ_u^* $1s$, fiind de antilegătură, reduce stabilitatea legăturii în comparație cu molecula de hidrogen. Molecula neutră He_2 trebuie să aibă o configurație normală care să conțină doi electroni σ_u^* $1s$, adică configurația $(\sigma_g\ 1s)^2\ (\sigma_u^*\ 1s)^2\ {}^1\Sigma_g^+$. Acțiunea celor doi electroni de antilegătură compensează acțiunea celor doi electroni de legătură și de aceea legătura nu se realizează, adică nu există o moleculă stabilă de heliu în stare normală. Se formează numai molecule de He_2 în stări excitate, destul de nestabile. O comparație între energiile de disociere ale H_2^+, H_2, He_2^+ și He_2 este dată în tabela 24.3.

Tabela 24.3

Energiile de disociere ale moleculelor de hidrogen și heliu și ale ionilor lor

Molecula	Configurația	Starea fundamentală	Energia de disociere în eV
H_2^+	$\sigma_g\ 1s$	${}^2\Sigma_g^+$	2,65
H_2	$(\sigma_g\ 1s)^2$	${}^1\Sigma_g^+$	4,48
He_2^+	$(\sigma_g\ 1s)^2\ \sigma_u^*\ 1s$	${}^2\Sigma_u^+$	~ 3
He_2	$(\sigma_g\ 1s)^2\ (\sigma_u^*\ 1s)^2$	${}^1\Sigma_g^+$	~ 0

În cazul moleculelor formate din atomi aparținînd elementelor din a doua perioadă a sistemului elementelor al lui Mendeleev (din această categorie fac parte molecule importante ca N_2 și O_2), formal putem introduce numere cuantice moleculare pentru toți electronii. Practic însă, păturile monocuantice ale atomilor rămîn neschimbate și nu are sens să considerăm că avem doi electroni σ_g $1s$ și doi electroni σ_u^* $1s$, formați din doi electroni 1 s ai unui atom și doi electroni de același fel proveniți de la cel de-al doilea atom. Electroni moleculari devin acum electronii păturilor bicuantice ale atomilor, adică ale păturilor $2s$ și $2p$. Cu acest prilej, în conformitate cu (24.32) se obțin păturile

$$(\sigma_g\ 2s)^2\ (\sigma_u^*\ 2s)^2\ (\sigma_g\ 2p)^2\ (\sigma_u^*\ 2p)^2\ (\pi_g^*\ 2p)^4\ (\pi_u\ 2p)^4. \qquad (24.70)$$

Electronii $\sigma_g\ 2s$, $\sigma_g\ 2p$ și $\pi_u\ 2p$ sînt electroni de legătură, iar ceilalți de antilegătură. Neriguros vorbind, stabilirea legăturii chimice este determinată de numărul electronilor de legătură micșorat cu numărul celor de antilegătură.

Funcțiile de undă aproximative ale electronilor moleculari analizați se pot obține, în conformitate cu (24.33), sub forma unor combinații liniare ale sumei și diferenței funcțiilor de undă atomice. De exemplu, pentru electronii σ_g $2s$ și σ_u^* $2s$ obținem

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\sigma_g 2s} &= c_s\ (\psi_{2s_A} + \psi_{2s_B}), \\ \psi_{\sigma_u^* 2s} &= c_a\ (\psi_{2s_A} - \psi_{2s_B}). \end{aligned}\right\} \qquad (24.71)$$

Pentru molecula Li_2 obținem starea normală $(\sigma_g 2s)^2\ {}^1\Sigma_g^+$ cu o energie de disociere relativ mică, $D = 1{,}14$ eV. Pentru molecula Be_2 se adaugă încă doi electroni de antilegătură $\sigma_u^* 2s$, adică se obține starea nestabilă $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^*\ 2s)^2\ {}^1\Sigma_g^+$.

Un interes deosebit prezintă moleculele pentru care atomii constituenți au electroni exteriori $2p$. Acțiunea de legare a electronilor $(\sigma_g 2s)^2$ se compensează aproximativ prin acțiunea de antilegătură a electronilor $(\sigma_u^* 2s)^2$, ca și la molecula Be_2, și legătura chimică este determinată de existența electronilor de legătură $\sigma_g 2p$ și $\pi_u 2p$. Numărul maxim al electronilor din aceste pături este șase. Dacă se adaugă electronii de antilegătură $\sigma_u^* 2p$ și $\pi_g^*\ 2p$, legătura slăbește. În tabela 24.4 sînt trecute configurațiile electronice

Tabela 24.4

Configurațiile electronice și energiile de disociere ale moleculelor formate din atomi cu pături 2p în curs de completare și ale ionilor lor

Molecule și ioni	Configurația	Termenul fundamental	Energia de disociere, eV
C_2	$(\pi_u 2p)^3\ \sigma_g 2p$	${}^3\Pi_u$	(3,6)
N_2^+	$(\pi_u 2p)^4\ \sigma_g 2p$	${}^2\Sigma_g^+$	8,73
N_2	$(\pi_u 2p)^4\ (\sigma_g 2p)^2$	${}^1\Sigma_g^+$	9,76
O_2^+	$(\pi_u 2p)^4\ (\sigma_g 2p)^2\ \pi_g^* 2p$	${}^2\Pi_g^+$	6,48
O_2	$(\pi_u 2p)^4\ (\sigma_g 2p)^2\ (\pi_g^* 2p)^2$	${}^3\Sigma_g^-$	5,08
F_2	$(\pi_u 2p)^4\ (\sigma_g 2p)^2\ (\pi_g^* (2p)^4$	${}^1\Sigma_g^+$	(2,8)

pentru o serie de molecule formate din atomi cu electroni exteriori $2p$ și ionii lor. Aceste configurații electronice sînt determinate pe baza unor considerații teoretice și date experimentale pentru termenul fundamental și pentru energia de disociere.

Legătura cea mai stabilă se obține pentru molecula de azot. Ea este realizată de șase electroni de legătură, adică de trei perechi de electroni, și este o legătură triplă, în conformitate cu reprezentările curente din chimie. Îndepărtarea unui electron conduce la o oarecare slăbire a legăturii din preajma ionului N_2^+; legătura în acest ion este realizată de cinci electroni. Ea poate fi denumită legătură a $2\,\dfrac{1}{2}$ — a, intermediară între cea dublă și cea triplă. La molecula de oixgen există șase electroni de legătură și doi de antilegătură, ceea ce echivalează cu patru electroni de legătură, și putem trata legătura ca fiind dublă, de asemenea în acord cu reprezentările chimiei. Existența în cazul configurației normale a moleculei O_2 a doi electroni π_g^*, adică a unei pături incomplete, este confirmată de faptul că termenul fundamental este termenul de tripleți ${}^3\Sigma_g^-$. Existența stării fundamentale de tripleți, adică a stării cu spin $S = 1$, condiționează paramagnetismul moleculei de oxigen. Acțiunea de antilegătură a ultimilor doi electroni, care completează păturile electronice moleculare ale moleculei O_2, este confirmată convingător de datele privind ionul O_2^+ și care are o energie de disociere mai mare decît molecula O_2: îndepărtarea electronului de antilegătură consolidează molecula. Termenul fundamental ${}^2\Pi_g$ al acestei mole-

cule dovedește existența electronului molecular π_g, care nu poate fi decît un electron $\pi_g^* 2s$. Legătura din ionul O_2^+ poate fi tratată ca o legătură intermediară $\left(\text{a } 2\frac{1}{2} - \text{a}\right)$.

Menționăm că valoarea D_{N_2} a energiei de disociere pentru molecula de azot a format multă vreme un obiect de discuție și abia în 1954 s-a stabilit definitiv că $D_{N_2} = 9{,}76$ eV și nu 7,38 eV, așa cum se considera multă vreme. Dovada cea mai convingătoare a corectitudinii valorii 9,76 eV și nu a valorii 7,38 eV (numai aceste două valori erau compatibile cu datele spectroscopice) a fost obținută cu ocazia studierii disocierii termice a moleculei N_2 [341]. Azotul se încălzea pînă la temperatura 3 500 °C, iar apoi produsele de disociere se sortau prin devierea ionilor în cîmp magnetic. Gradul de disociere al moleculelor s-a constatat a fi mai mic decît 2%; în conformitate cu calculele de echilibru chimic, pentru $D_{N_2} = 7{,}38$ eV ar fi trebuit să disocieze peste 30%, iar pentru $D_{N_2} = 9{,}76$ eV numai 0,5% din molecule. Numai ultima valoare concordă cu rezultatele experimentale.

În mod analog poate fi tratată legătura chimică și în molecule mai grele, constituite din doi atomi identici.

Este important de semnalat că imaginea electronilor de legătură și de antilegătură poate fi aplicată nu numai moleculelor formate din atomi identici, ci și moleculelor constituite din doi atomi cu sarcini apropiate ale nucleelor. În asemenea cazuri, pentru molecule cu același număr de electroni — molecule izoelectronice — se obțin pături electronice asemănătoare și legătura chimică prezintă aproximativ același grad de stabilitate. Se pot cita pentru exemplificare molecula CO, izoelectronică cu molecula N_2 și avînd o energie de disociere de 11,11 eV, molecula NO, izoelectronică cu ionul O_2^+ și avînd o energie de disociere de 6,49 eV, molecula CN și ionul CO^+, izoelectronici cu ionul N_2^+ și avînd energiile de disociere egale aproximativ cu 6 și respectiv, 6,5 eV. Legătura din molecula CO poate fi considerată triplă, ca și în molecula N_2, iar legătura din moleculele NO, CN și în ionul CO^+ ca fiind intermediară (între dublă și triplă), ca și în ionii O_2^+ și N_2^+.

Funcțiile de undă aproximative ale moleculelor constituite din atomi care diferă puțin din punctul de vedere al sarcinii nucleelor pot fi construite analog cu (24.33) sub formă de combinații liniare — sumă și diferență — ale funcțiilor de undă corespunzătoare electronilor atomici:

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\lambda_{+nl}} &= c\,(\psi_{nl_A} + \psi_{nl_B}), \\ \psi_{\lambda_{-nl}} &= c\,(\psi_{nl_A} - \psi_{nl_B}), \end{aligned}\right\} \qquad (24.72)$$

unde de data aceasta ψ_{nl_A} și ψ_{nl_B} sînt funcții de undă asemănătoare, însă nu egale, corespunzătoare electronilor exteriori ale ambilor atomi cu aceleași numere cuantice nl. Distribuția densității electronice nu mai este perfect simetrică în raport cu planul mediu, însă, ca și înainte, electronii se clasifică în electroni de legătură (σ, π,...) și de antilegătură (σ^*, π^*, ...); pentru ultimii, densitatea electronică se anulează între nuclee, deși nu exact în dreptul planului mediu.

În cazurile tratate ale legăturii dintre atomi identici sau atomi puțin diferiți din punctul de vedere al sarcinii nucleului, avem două tipuri principale de legături. Este vorba de legăturile formate de electroni σ, *legături* σ, și legături formate de electroni π, *legături* π. Așa cum s-a subliniat mai înainte (vezi § 24.4, p. 869), electronii σ se bucură de simetrie axială, axa

moleculei este o axă de simetrie a norului electronic, iar electronii π nu se bucură de simetrie axială. Pentru ei, densitatea norului electronic se anulează într-un plan ce trece prin axa moleculei și este distribuită simetric în raport cu acest plan.

Dacă pornim de la distribuția norilor electronici ai diverșilor electroni și analizăm suprapunerea lor, de care depinde stabilitatea legăturii chimice, pentru electronii s și p se obțin tablouri diferite.

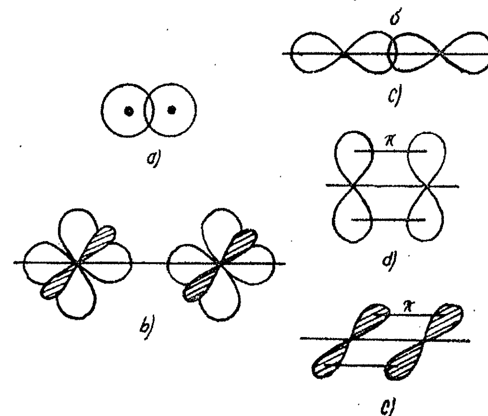


Fig. 24.13. — Formarea unei legături cu ajutorul electronilor s și p: a — formarea legăturii σ cu ajutorul electronilor s; b — distribuția densității electronice pentru electroni p; c — formarea legăturii σ cu ajutorul electronilor p; d, e — formarea legăturii π cu ajutorul electronilor p.

Pentru electronii s ai atomilor care constituie molecula, de exemplu în cazul moleculei H_2 sau Li_2, avem tabloul reprezentat în figura 24.13 a; în acest caz se formează legătura σ.

Pentru electronii p ai atomilor care formează molecula, tabloul se prezintă mai complicat. Să-l analizăm, luînd de exemplu molecula de azot, constituită din doi atomi cu păturile electronice p^3.

Dacă electronii p ai fiecărui atom sînt electroni nepereche (starea fundamentală a atomului de azot este ^4S, cu spinul $S = \frac{3}{2} = 3 \cdot \frac{1}{2}$), ei se găsesc în stări în care norii lor electronici sînt orientați de-a lungul a trei axe: axa moleculei z și două axe perpendiculare pe ea, x și y, așa cum se arată în figura 24.13 b*. Stările p_z corespund proiecției $m_l = 0$ și se bucură de o simetrie axială în raport cu axa z; din ele rezultă stările moleculare σ.

* Amănunte în legătură cu distribuția densității electronice pentru electroni p vezi în § 26.2.

Stările p_x și p_y corespund proiecției $|m_l| = 1$, nu prezintă o simetrie axială în raport cu axa z și din ele rezultă stările moleculare π. Fiecărei perechi de stări (p_z, p_z), (p_x, p_x), (p_y, p_y) i se poate aplica metoda perechilor electronice. Suprapunerea norilor electronici pentru aceste perechi este arătată în figura 24.13 *c*, *d*, *e*. În primul caz obținem o legătură σ, iar în cazurile al doilea și al treilea legături π. În felul acesta se obține o legătură σ și două legături π, ceea ce și dă legătura triplă din molecula N_2, realizată de trei perechi de electroni, în acord cu rezultatele la care conduce tratarea păturilor moleculare (vezi tabela 24.4, păturile $(\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$).

Pentru molecula de oxigen se poate porni de la atomi în stări cu doi electroni nepereche (starea fundamentală a atomului de oxigen este ^3P, cu spinul $S = 1 = 2 \cdot \frac{1}{2}$). După metoda perechilor electronice obținem o legătură σ și o legătură π, adică o legătură dublă, realizată prin două perechi de electroni. Aceasta este în acord cu reprezentările privind păturile moleculare, dacă ținem seama de compensarea celor doi electroni de antilegătură $\pi_g^* 2p$ prin cei doi electroni de legătură din pătura $\pi_u 2p$ *.

Reprezentările intuitive privind formarea perechilor electronice corespunzătoare legăturilor σ și π pot fi utilizate la tratarea legăturii chimice în molecule poliatomice (vezi cap. 26, p. 956).

§ 24.9. PĂTURILE ELECTRONICE ȘI LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN MOLECULE FORMATE DIN DOI ATOMI DIFERIȚI

În molecule formate din doi atomi diferiți, legătura poate diferi mult de cea homeopolară. Chiar în cazul tratat în paragraful precedent, în care acești atomi diferă puțin ca sarcină, distribuția densității norului electronic nu mai este perfect simetrică în raport cu centrul și în moleculă apare un moment de dipol. În cazul în care unul dintre atomi este electropozitiv, iar celălalt electronegativ și are loc trecerea electronului de la un atom la celălalt, ca în cazul NaCl (vezi § 24.1, p. 858), molecula prezintă un moment de dipol apreciabil, iar legătura chimică este de tip ionic. În acest caz, toți electronii aparțin unor atomi diferiți, fie unuia, fie celuilalt, și nu are sens să se trateze formal acești electroni ca fiind moleculari, caracterizîndu-i prin numărul cuantic λ, tot astfel după cum nu are sens să se trateze în mod analog electronii din păturile interioare ale atomilor.

Sînt posibile diverse cazuri intermediare, de tranziție între legătura homeopolară și cea ionică. Un caz-limită aparte al moleculelor formate din atomi cu sarcini ale nucleelor diferite este cazul hidrurilor biatomice,

* În acest caz, deficiența metodei perechilor electronice constă în aceea că ea conduce la o stare moleculară cu spinul total $S = 0$, deoarece pentru fiecare pereche spinii electronilor se compensează.

în care sarcina nucleului unuia dintre atomi, a atomului de hidrogen, este egală cu unitatea. În acest caz, o aproximare rezonabilă se bazează pe tratarea atomului ca fiind contopit cu sarcina $Z + 1$, unde Z este sarcina nucleului atomului care formează hidrura (vezi § 24.6, p. 877).

Electronii moleculei se caracterizează, în conformitate cu schema (24.30), prin corespondența lor cu electronii atomului contopit. Păturile $nl\sigma$ se completează cu doi electroni, păturile $nl\pi$, $nl\delta$... cu patru electroni. În felul acesta, obținem păturile moleculare

$$\begin{aligned} &(2s\sigma)^2,\ (2p\sigma)^2,\ (2p\pi)^4, \\ &(3s\sigma)^2,\ (3p\sigma)^2,\ (3p\pi)^4,\ (3d\sigma)^2,\ (3d\pi)^4,\ (3d\delta)^4, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \tag{24.73}$$

Păturile electronice interioare ale atomului, care formează hidrura, pot fi considerate neschimbate și vom caracteriza cu ajutorul (24.73) numai electronii din pătura electronică exterioară care participă la formarea legăturii.

Pentru cazul cel mai simplu al moleculei LiH obținem pătura $(2s\sigma)^2$, completată cu doi electroni. Această hidrură amintește atomul cu doi electroni exteriori $2s^2$. Configurația electronică $(2s\sigma)^2$ dă termenul fundamental $^1\Sigma^+$. Prima configurație electronică excitată este configurația $2s\sigma\ 2p\sigma$, care dă termenii $^1\Sigma^+$ și $^3\Sigma^+$.

În tabela 24.5 sînt date configurațiile electronice fundamentală și prima excitată, cu indicarea termenilor posibili pentru moleculele hidrurilor elementelor din perioada a doua a sistemului lui Mendeleev.

Tabela 24.5

Configurațiile electronice și termenii posibili ai hidrurilor biatomice și ai elementelor din perioada a doua

Molecula	Configurația electronică fundamentală	Prima configurație electronică exictată	Energia de disociere în starea fundamentală, eV
LiH	$(2s\sigma)^2\ {}^1\Sigma^+$	$2s\sigma 2p\sigma\ {}^1\Sigma^+,\ {}^3\Sigma^+$	(2,5)
BeH	$(2s\sigma)^2\ 2p\sigma\ {}^2\Sigma^+$	$(2s\sigma)^2\ 2p\pi\ {}^2\Pi$	(2,2)
BH	$(2s\sigma)^2\ (2p\sigma)^2\ {}^1\Sigma^+$	$(2s\sigma)^2\ 2p\sigma\ 2p\pi\ {}^1\Pi,\ {}^3\Pi$	(3,5)
CH	$(2s\sigma)^2\ (2p\sigma)^2\ 2p\pi\ {}^2\Pi$	$(2s\sigma)^2\ 2p\sigma\ (2p\pi)^2\ {}^2\Delta,\ {}^2\Sigma^+,\ {}^2\Sigma^-,\ {}^4\Sigma^-$	3,47
NH	$(2s\sigma)^2\ (2p\sigma)^2\ (2p\pi)^2\ {}^3\Sigma^-,\ {}^1\Delta,\ {}^1\Sigma^+$	$(2s\sigma)^2\ 2p\sigma\ (2p\pi)^3\ {}^1\Pi\ {}^3\Pi$	3,4
OH	$(2s\sigma)^2\ (2p\sigma)^2\ (2p\pi)^3\ {}^2\Pi$	$(2s\sigma)^2\ 2p\sigma\ (2p\pi)^2\ {}^2\Sigma^+$	4,33
HF	$(2s\sigma)^2\ (2p\sigma)^2\ (2p\pi)^4\ {}^1\Sigma$	$(2s\sigma)^2\ (2p\sigma)^2\ (2p\pi)^3\ 3s\sigma\ {}^1\Pi,\ {}^3\Pi$	6,4

Termenii observați sînt scriși în caractere grase.

Legătura din hidruri este o legătură de tip intermediar. Pentru atomii care figurează la începutul tabelei, electronii au tendința de a trece la atomul H; în LiH, atomul Li este *donor*, iar atomul H *acceptor*, de aceea momentul de dipol este orientat de la H la Li (de la H^- la Li^+). Dimpotrivă,

în cazul moleculelor care figurează la sfîrşitul tabelei, electronul are tendinţa să migreze de la atomul H; în HF atomul H este *donor*, iar atomul F *acceptor*, de aceea momentul de dipol HF este orientat de la F la H (de la F^- la H^+).

Moleculele CH, NH şi OH au electroni nepereche în pătura electronică exterioară. Din punct de vedere chimic, atomii C, N şi O în CH, NH şi OH au valenţe libere. De aceea aceste molecule sînt chimic nestabile şi se întîlnesc sub formă de *radicali*. Din punct de vedere fizic, ele reprezintă molecule stabile tipice, cu energii de disociere, în stare electronică fundamentală, de ordinul cîtorva electronvolţi; ele prezintă spectre observabile în condiţii destul de diferite: în descărcare electrică, în reacţii chimice, în studiul Soarelui ş.a.m.d.; aceste spectre sînt deosebit de caracteristice pentru flăcări [95].

Elementele din perioadele următoare ale sistemului periodic formează hidruri cu configuraţii electronice moleculare analoge configuraţiilor prezentate în tabela 24.5.

25

Spectrele electronice ale moleculelor biatomice

§ 25.1. STRUCTURA DE VIBRAŢIE A TRANZIŢIILOR ELECTRONICE

Cu ocazia tranziţiei dintre două stări electronice, de regulă variază atît energia de vibraţie, cît şi cea de rotaţie (vezi cap. 17, p. 557). În conformitate cu (17.4) şi (17.5), variaţia totală a energiei moleculei cu ocazia tranziţiei este $\Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_{vibr} + \Delta E_{rot}$; remarcăm că $\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vibr} \gg \Delta E_{rot}$. Fiecare tranziţie electronică dintre doi termeni electronici se caracterizează printr-o anumită structură de vibraţie, constituită dintr-un ansamblu de bande, iar fiecare bandă se caracterizează printr-o anumită structură de rotaţie, reprezentată printr-un ansamblu de linii distincte.

Vom analiza mai întîi structura de vibraţie, care, spre deosebire de structura de rotaţie tratată mai jos, nu depinde direct de proprietăţile de simetrie ale stărilor electronice ce se combină şi este determinată de aspectul curbelor de energie potenţială pentru aceste stări.

Poziţia bandelor structurii de vibraţie este determinată de diferenţa $\Delta E_{vibr} = E'_{vibr} - E''_{vibr}$ dintre energia de vibraţie E'_{vibr} pentru nivelul electronic superior şi energia de vibraţie E''_{vibr}, corespunzătoare nivelului electronic inferior, care, dacă ne limităm la formula cu doi termeni (20.83), sînt

$$\left.\begin{aligned} E'_{vibr} &= \nu'_e\left(v' + \frac{1}{2}\right) - x'_e\,\nu'_e\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2, \\ E''_{vibr} &= \nu''_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - x''_e\,\nu''_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2. \end{aligned}\right\} \qquad (25.1)$$

Valorile constantelor ν_e şi x_e, adică ale frecvenţelor vibraţiilor şi ale coeficienţilor condiţionaţi de anarmonicitate, în cazul general sînt diferite pentru stări electronice diferite. De regulă, pentru stările excitate, stabilitatea legăturii este mai mică, iar distanţa de echilibru ρ_e dintre nuclee este mai mare decît pentru starea fundamentală şi curba de energie potenţială are o formă mai aplatisată. Ca urmare, frecvenţa vibraţiilor ν_e în stări excitate este mai mică decît în stare normală; în general vorbind, o dată cu creşterea excitării, ea scade. De aceea de cele mai multe ori $\nu''_e > \nu'_e$ şi, prin urmare, distanţele dintre nivelele de vibraţie pentru stările

57 — c. 108

electronice superioare sînt mai mici decît pentru cele inferioare. De exemplu, pentru starea electronică fundamntală $^1\Sigma^+$ a moleculei CO $\nu_e'' = 2\,169$ cm^{-1}, iar pentru starea ei electronică excitată $^1\Pi$ $\nu_e' = 1\,515$ cm^{-1}, adică frecvenţa vibraţiilor în starea excitată este cu 30% mai mică decît în starea normală.

În conformitate cu (20.2), frecvenţa ν_e este direct legată de constanta de forţă k a moleculei în starea electronică analizată. Micşorarea lui ν_e cu ocazia excitării moleculei înseamnă micşorarea constantei de forţă, fapt care se produce, de regulă, o dată cu reducerea stabilităţii legăturii, adică a energiei de disociere.

Deosebirea caracteristică dintre structura de vibraţie a tranziţiilor electronice şi structura tranziţiilor de vibraţie pură constă în aceea că regula de selecţie (20.32) pentru oscilatorul armonic, $\Delta v = v' - v'' = 1$ nu este respectată nici chiar aproximativ. În principiu se pot combina nivele de vibraţie cu orice diferenţă dintre numerele cuantice de vibraţie; probabilităţile relative ale diverselor tranziţii de vibraţie (v', v'') se determină, aşa cum se va arăta în amănunt în paragraful următor, prin forma şi aşezarea relativă a curbelor de energie potenţială corespunzătoare stărilor care se combină.

Sistemul complet de bande de vibraţie pentru o stare electronică dată se obţine dacă variază atît v', cît şi v''. De aceea, de regulă, numerele de undă ale bandelor corespunzătoare se scriu sub forma unei scheme dreptunghiulare, ale cărei coloane corespund diverşilor v'', iar liniile diverşilor v'. O asemenea schemă este denumită, de regulă, *schemă Deslandres**.

În tabela 25.1 este prezentată o parte din schema lui Deslandres pentru sistemul de bande CO care se obţin cu ocazia tranziţiei $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ (pentru aşa-zisul al patrulea sistem pozitiv de bande, vezi fig. 25.22, p. 928). Diferenţele frecvenţelor din două coloane vecine dau diferenţele energiilor nivelelor de vibraţie corespunzătoare stării electronice fundamentale, diferenţele frecvenţelor din două rînduri vecine dau diferenţele energiilor nivelelor de vibraţie corespunzătoare stării electronice excitate. Aşa cum arată tabela, diferenţele respective sînt constante pentru perechea dată de rînduri sau coloane şi descresc o dată cu creşterea lui v' şi v'', fapt legat de strîngerea nivelelor de vibraţie spre limitele de disociere ale stărilor electronice excitată şi normală. În figura 25.1, schema respectivă a tranziţiilor este prezentată sub formă de grafic.

Cu ocazia tranziţiei dintre un anumit nivel inferior v'' şi diverse nivele superioare v' se obţine o serie de linii ale căror frecvenţe sînt aşezate în tabela 25.1 în aceeaşi coloană. Este aşa-zisa serie transversală Deslandres. O asemenea serie, care începe cu nivelul $v'' = 0$, poate fi bine observată în absorbţia de pe nivelul fundamental în cazul unor temperaturi suficient de joase, cînd celelalte nivele de vibraţie fie nu sînt excitate de loc, fie sînt slab excitate.

* Savantul francez Deslandres a stabilit pentru prima oară în 1886 [162], pe baza analizei unui bogat material empiric, anumite regularităţi în aşezarea bandelor, fapt care a fost menţionat la p. 43.

Tabela 25.1

Schema tranziţiilor de vibraţie pentru cel de al patrulea sistem pozitiv de bande ale CO

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0		62602 (2117)	60485 (2092)	58393 (2064)	56329 (2037)	54292			
		(1486)		(1489)	(1489)	(1489)			
1	66231 (2143)	64088		59882 (2064)	57818 (2037)	55871 (2013)	53768 (1986)	51782 (1959)	49823
	(1444)	(1445)		(1443)		(1443)	(1445)	(1446)	(1445)
2	67675 (2142)	65533 (2117)	63416 (2091)	61325		57224 (2011)	55213 (1985)	53228 (1960)	51268
	(1413)	(1411)	(1412)			(1421)		(1412)	(1413)
3	69088 (2144)	66944 (2116)	64828		60674 (2038)	58636		54640 (1959)	52681
	(1382)	(1379)			(1381)				
4	70470 (2147)	68323		64116 (2061)	62055		58003		
	(1337)	(1343)		(1342)					
5	71807 (2141)	69666		65458		61357		57360 (1959)	55401
		(1307)				(1308)		(1307)	
6		70973 (2117)	68856			62665		58667	

Cu ocazia tranzițiilor dintre un anumit nivel superior v' și diverse nivele inferioare v'' se va obține o serie de linii ale căror frecvențe se găsesc în tabela 25.1 în același rînd. Este așa-zisa serie longitudinală Deslandres. O asemenea serie poate fi obținută în emisie dacă molecula este excitată

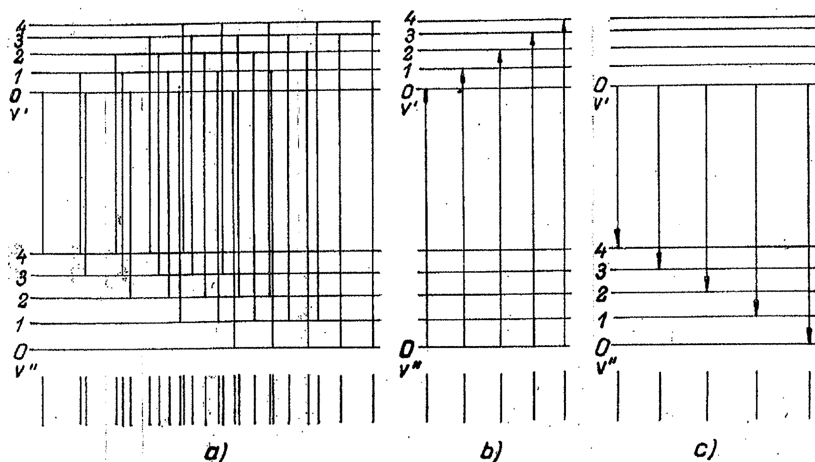


Fig. 25.1. — Sistemul de bande electronice — de vibrație: *a* — cazul general; *b* — seria transversală; *c* — seria longitudinală.

într-un domeniu îngust de frecvențe, așa fel încît să se poată excita numai un singur nivel de vibrație superior.

Asemenea serie de rezonanță se observă cît se poate de bine în cazul J_2, Br_2 și al altor molecule.

În figura 25.1 *b*, *c* sînt arătate separat tranzițiile pentru seriile Deslandres transversale și longitudinale; în partea de jos a figurii este prezentat spectrul care se obține. O dată cu creșterea lui v' pentru un v'' dat, frecvențele bandelor cresc; cu creșterea lui v'', pentru un v' dat, ele scad și în ambele cazuri bandele prezintă o asemănare.

În cazul general în care lipsesc condiții speciale de excitare, tabloul de dispunere a bandelor se obține în general foarte complicat, mai ales atunci cînd frecvențele ν_e' și ν_e'' sînt mult diferite și are loc o suprapunere de bande (vezi partea de jos a fig. 25.1 *a*). Dacă diferența dintre ν_e' și ν_e'' nu este mare, bandele se grupează după valoarea diferenței numerelor cuantice $\Delta v = v' - v''$; se obține o serie de bande apropiate (secvență de bande) corespunzătoare la $\Delta v = 0$, o serie de bande apropiate corespunzătoare la $v = 1$ ș.a.m.d. (vezi fig. 25.2).

Pe baza datelor experimentale privind pozițiile bandelor se pot determina constantele ν_e și $\varkappa_e \nu_e$ pentru nivelele care se combină. Dacă se cunoaște un număr suficient de nivele consecutive, se poate face o extrapolare grosieră a convergerii lor, pentru ca, urmînd metoda expusă în § 24.4, să putem găsi energiile de disociere ale nivelelor ce se combină.

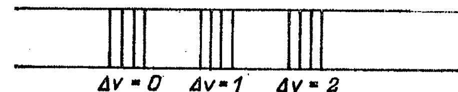


Fig. 25.2. — Sistemul de bande electronice - de vibrație pentru $\nu_e'' - \nu_e' \ll \nu_e''$.

Vorbind despre poziția bandelor, nu am precizat ce anume se înțelege prin aceasta. În tabela 25.1 sînt date pozițiile liniilor de zero, care nu pot fi totdeauna determinate. Deseori se determină experimental limitele nete ale bandelor (capetele de bandă) (vezi mai jos, § 25.3, p. 907).

§ 25.2. PRINCIPIUL LUI FRANCK ȘI CONDON ȘI INTENSITĂȚILE RELATIVE ALE BANDELOR ELECTRONICE DE VIBRAȚIE

Caracterul general al distribuției intensităților în sistemul bandelor electronice de vibrație se poate obține pornind de la principiul lui Franck și Condon, bazat pe considerarea curbelor de energie potențială ale stărilor electronice ce se combină. Ideea principiului aparține lui Franck [193], care a formulat-o pe baza reprezentărilor clasice. Tratarea cuantică a problemei a fost efectuată de către Condon [328].

Esența principiului lui Franck și Condon constă în următoarele. Tranziția electronică constă în restructurarea păturilor electronice și se desfășoară foarte rapid în comparație cu mișcarea nucleelor. De aceea poziția relativă a nucleelor, adică distanța ρ dintre ele, și vitezele lor nu pot să varieze în intervalul de timp cît durează tranziția. Această condiție este satisfăcută de punctele de întoarcere ale curbelor potențiale ale stărilor electronice ce se combină, corespunzătoare aceleiași valori a lui ρ, adică situate pe graficul curbelor de energie potențială pe aceeași verticală (fig. 25.3); în aceste puncte viteza este nulă. Tratarea pe baza mecanicii cuantice duce la concluzia că sînt posibile și tranziții corespunzătoare unor variații a distanței dintre nuclee și a vitezelor lor, însă probabilitatea unor asemenea tranziții este cu atît mai mică, cu cît variațiile în cauză sînt mai mari. În felul acesta, tranzițiile cele mai probabile corespund păstrării distanței dintre nuclee în cazul vitezei lor egale cu zero, adică liniilor verticale de pe graficul curbelor potențiale. În aceasta constă conținutul principiului lui Franck și Condon.

Să vedem acum la ce distribuție a intensităților bandelor structurii de vibrație conduce principiul lui Franck și Condon.

Dacă curbele potențiale ale stărilor ce se combină sînt asemănătoare între ele și corespund aceleiași distanțe de echilibru (fig. 25.4), atunci cele mai probabile sînt tranzițiile între nivelele de vibrație cu aceleași valori ale lui v'' și v'. Într-adevăr, în acest caz, punctele de întoarcere ale mișcării

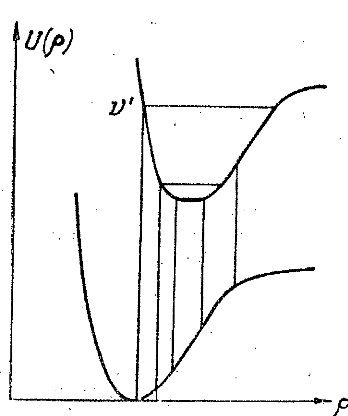


Fig. 25.3. — Tranzițiile cele mai probabile, conform principiului lui Franck și Condon.

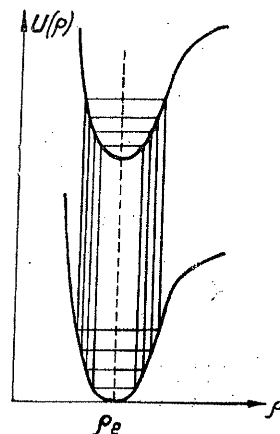


Fig. 25.4. — Tranziții în cazul unor curbe potențiale asemenea, dispuse una sub alta.

clasice, petnru $v' = v''$, sînt situate una deasupra celeilalte. Pe măsura creșterii lui $\Delta v = v' - v''$, probabilitatea tranzițiilor scade; în cazul arătat în figura 25.4, cel mai intens este grupul de bande cu $\Delta v = 0$, mai slabe sînt grupurile de bande cu $\Delta v = +1$ și $\Delta v = -1$ și foarte slabe grupurile de bandă cu $\Delta v = +2$ și $\Delta v = -2$.

Pentru molecule biatomice, un asemenea caz nu este însă tipic. Așa cum am mai menționat, de cele mai multe ori curbele potențiale ale stărilor excitate au un minim pentru valori ρ mai mari și sînt mai aplatisate. Pentru așezarea curbelor reprezentate în figura 25.5 *a*, de pe nivelul de vibrație de zero al stării electronice fundamentale ($v'' = 0$) cea mai probabilă este tranziția pe nivelul de vibrație al stării electronice excitate cu o anumită valoare $v' = v'_1$. Tranzițiile pe nivele cu valori mai mici și mai mari ale lui v' sînt mai puțin probabile. În cazul în care absorbția este condiționată de molecule aflate pe nivelul de vibrație de zero, distribuția intensităților în spectrul de absorbție (care prezintă o serie Deslandres transversală cu $v'' = 0$, vezi mai înainte p. 900) va prezenta un maxim pentru valoarea în cauză $v' = v'_1$. De ambele părți ale acestui maxim intensitatea descrește.

În cazul emisiei de pe nivelele de vibrație v' ale stării electronice superioare (fig. 25.5 *b*) sau în cazul absorbției de pe un nivel de vibrație suficient de înalt v'' al stării electronice inferioare (fig. 25.5 *c*), de regulă

cea fundamentală*, cele mai probabile sînt tranzițiile de pe un nivel cu v' sau v'' dat pe două nivele cu anumiți $v'' = v''_1$ și $v'' = v''_2$ sau $v' = v'_1$ și respectiv, $v' = v'_2$, așa cum rezultă din figuri.

Se poate ușor vedea că valorile v''_1 și v''_2 diferă cu atît mai mult cu cît v' este mai mare și în mod analog valorile v'_1 și v'_2 diferă cu atît mai

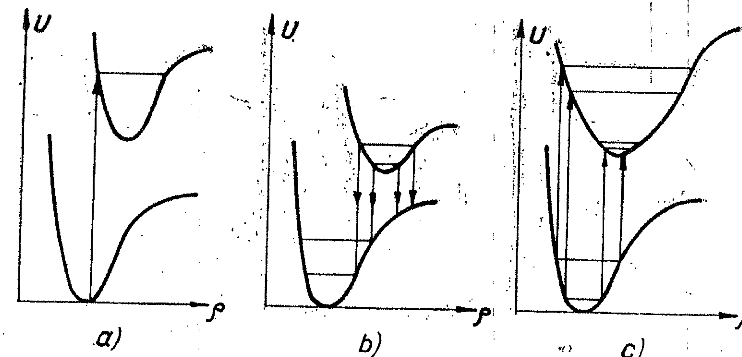


Fig. 25.5. — Tranziții în cazul unor curbe potențiale cu valori diferite ale distanței de echilibru ρ_e: *a* — absorbția de pe nivelul electronic de vibrație fundamental; *b* — emisia de pe nivelele de vibrație ale stării electronice superioare; *c* — absorbția de pe nivele de vibrație înalte ale stării electronice fundamentale.

mult cu cît v'' este mai mare. Dacă reprezentăm distribuția probabilităților tranzițiilor într-o schemă de tip Deslandres (fig. 25.6), probabilitățile maxime ale tranzițiilor se obțin pentru bande situate în această schemă de-a lungul unei parabole. Această parabolă este frecvent numită parabola lui Condon. Pentru o valoare dată v' se obțin două valori v'', iar pentru o valoare dată v'' se obțin două valori v', corespunzătoare probabilității maxime a tranzițiilor.

Distribuția intensităților, corespunzătoare parabolei lui Condon, se observă în emisie dacă este excitat un număr suficient de nivele de vibrație ale stării electronice superioare cu o populație oarecum egală. În absorbție, o asemenea distribuție a intensităților se poate urmări în cazul excitării unui număr mare de nivele de vibrație ale stării electronice inferioare, lucru ce se poate realiza la temperaturi suficient de înalte.

Parabola lui Condon este cu atît mai îngustă, cu cît curbele potențiale ale stărilor electronice ce se combină sînt mai puțin deplasate una față de cealaltă. La limită, cînd aceste curbe sînt situate una deasupra celeilalte, parabola degenerează într-o dreaptă și, în cazul aceleiași forme a curbelor, dreapta în cauză corespunde la $v' = v''$, adică $\Delta v = 0$. Ajungem astfel la cazul cu a cărui tratare am început discuția de față (fig. 25.4).

* Absorbția de pe nivelele de vibrație ale stărilor electronice excitate este posibilă numai la temperaturi înalte, la care, de regulă, molecula începe să disocieze.

Trebuie avut în vedere că principiul lui Franck și Condon determină numai caracterul general al distribuției intensităților în sistemul de bande. În cazul variației lui v' și v'', intensitățile diverselor bande pot varia într-un mod destul de neregulat. Unele bande pot fi anormal de slabe, iar altele anormal de intense.

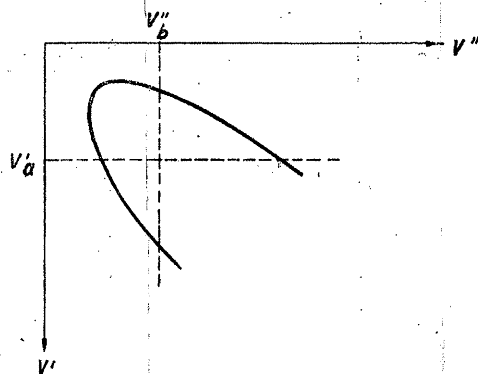


Fig. 25.6. — Parabola lui Condon.

Principiul lui Franck și Condon poate fi fundamentat din punctul de vedere al mecanicii cuantice dacă se pornește de la expresia (17.99) pentru elementul de matrice al tranziției electronice de vibrație. Dat fiind că probabilitățile tranzițiilor sînt proporționale cu pătratul modulului elementelor de matrice corespunzătoare, probabilitățile relative $W_{v'v''}$ ale diverselor tranziții de vibrație pentru o tranziție electronică dată sînt proporționale cu pătratul integralei de suprapunere (17.100)

$$W_{v'v''} = c\left|\int \psi'_{v'}(\rho)\,\psi''_{v''}(\rho)\,d\rho\right|^2, \qquad (25.2)$$

unde c este o constantă*. În felul acesta, probabilitățile tranzițiilor de vibrație sînt determinate de suprapunerea funcțiilor de undă de vibrație ale nivelelor ce se combină.

Dacă reprezentăm pentru fiecare nivel funcția de undă de vibrație pe treapta corespunzătoare (vezi § 20.3, p. 695), obținem imaginea reprezentată în figura 25.7. Integrala de suprapunere este mare dacă maximele funcțiilor de undă pentru stările ce se combină se situează în aceleași domenii de valori ale lui ρ. Dat fiind că majoritatea maximelor este situată în vecinătatea punctelor de întoarcere ale mișcării clasice, ajungem la concluzia că probabilitatea maximă se va obține în cazul tranzițiilor pentru care punctele de întoarcere ale mișcării clasice corespund aceleiași distanțe dintre nuclee, adică se situează pe aceeași linie verticală (vezi fig. 25.3 și 25.4).

Evident că condiția de egalitate a distanțelor dintre nuclee pentru punctele de întoarcere este numai aproximativă. Ea se justifică cu atît mai bine cu cît numerele cuantice de vibrație ale nivelelor ce se combină sînt mai mari. Condiția este îndeplinită în mai mică măsură în cazul nivelelor de vibrație joase, iar în cazul nivelului de vibrație de zero, cînd maximul se găsește la $\rho = \rho_e$, trebuie dusă o dreaptă verticală pentru $\rho = \rho_e$. Cu cît curbele potențiale sînt mai înguste, cu atît maximele funcțiilor de undă sînt mai pronunțate și cu atît mai bine se respectă principiul lui Franck și Condon.

* Dacă neglijăm dependența probabilităților tranziției de puterea a patra a frecvenței, care variază puțin din cauză că $\Delta E_{vibr} \ll \Delta E_{el}$.

Dat fiind că în cazul unor numere cuantice de vibrație mari funcțiile de undă oscilează rapid, în medie produsul lor este mic. Sînt posibile însă cazurile în care funcțiile se suprapun în așa fel încît integrala poate lua accidental valori suficient de mari. Dimpotrivă, în alte cazuri valorile integralei pot fi extrem de mici. Aceasta explică posibilitatea apariției unor bande anormal de intense și anormal de slabe. Pentru cazuri concrete se pot efectua calcule

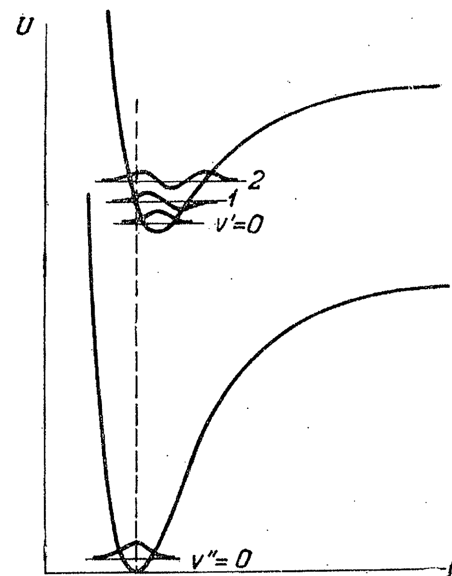


Fig. 25.7. — Funcțiile de undă de vibrație pentru nivelele electronice de vibrație ce se combină.

ale valorilor integralei de suprapunere. Asemenea calcule sînt îngreuiate însă de faptul că funcțiile de vibrație reale diferă de funcțiile proprii ale oscilatorului armonic și de cele mai multe ori nu se cunosc decît cu o precizie insuficientă. Trebuie menționat de asemenea că însăși formula (25.2) este numai aproximativă, deoarece în (17.98) se neglijează dependența lui $\mathbf{P}_{nn}(\rho)$ de ρ.

§ 25.3. CARACTERIZAREA GENERALĂ A STRUCTURII DE ROTAȚIE A BANDELOR ELECTRONICE DE VIBRAȚIE

Să trecem acum la analiza structurii de rotație a bandelor electronice de vibrație și să începem tratarea cu caracterizarea generală a acestei structuri [46].

Structura de rotație a bandelor electronice de vibrație este determinată de variația energiei de rotație cu ocazia tranziției corespunzătoare $\Delta E_{rot} = E'_{rot} - E''_{rot}$, unde, în conformitate cu (19.23), pentru ni-

velele de rotaţie ale stării electronice de vibraţie superioare avem $E'_{rot} = B'_{v'} J'(J'+1)$ şi, în mod analog pentru nivelele de rotaţie ale stării electronice de vibraţie inferioare, avem $E''_{rot} = B''_{v''} J''(J''+1)$. Ne limităm numai la termenul fundamental din expresia corespunzătoare energiei de rotaţie, fără să ţinem seama de mica corecţie condiţionată de întinderea centrifugală (vezi 19.38)). În felul acesta

$$\Delta E_{rot} = B'_{v'} J'(J+1) - B''_{v''} J''(J''+1). \quad (25.3)$$

Constantele de rotaţie pentru stările superioară şi inferioară, sînt de regulă diferite şi numai în anumite cazuri coincid aproximativ. Principala deosebire dintre ele este condiţionată în ce mai mare parte de deosebirea dintre stările electronice, şi anume de modificarea distanţei de echilibru ρ_e dintre nuclee cu ocazia trecerii moleculei dintr-o stare electronică în alta. Aşa cum s-a menţionat, în cazul excitării electronice a moleculei, de regulă ρ_e creşte; aceasta duce la o creştere a momentului de inerţie şi la o micşorare a constantei de rotaţie. De aceea, de regulă $B' < B''$. Este posibil însă şi cazul invers: $B' > B''$, mai ales atunci cînd tranziţia nu are loc între o stare normală şi una excitată, ci între două stări excitate. În afară de dependenţa valorii lui B de starea electronică există şi o oarecare dependenţă de starea de vibraţie, dată de formula (20.111) (în care α_e este diferit pentru starea electronică inferioară şi cea superioară).

Pentru exemplificare putem cita valorile constantelor de rotaţie $B''_{v''}$ şi $B'_{v'}$, pentru tranziţia dintre stările electronice $A^1\Sigma^+$ şi $C^1\Sigma^+$ ale moleculei BeO, egale (în cm^{-1}) cu $B''_0 = 1{,}6422$, $B''_1 = 1{,}6232$, $B''_2 = 1{,}6052$, şi $B'_0 = 1{,}5691$, $B'_1 = 1{,}5536$ şi, respectiv, $B'_2 = 1{,}5363$.

În cazul tranziţiilor electronice în general, pentru numărul cuantic de rotaţie J este valabilă regula de selecţie obişnuită (4.156) pentru momentele impulsului:

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1,\ 0. \quad (25.4)$$

Pentru modificarea energiei de vibraţie cu ocazia tranziţiilor electronice de vibraţie sînt aplicabile toate formulele deduse pentru variaţia energiei de vibraţie în cazul tranziţiilor de vibraţie pure (vezi § 20.7, formulele (20.134) — (20.141)). Pentru ramurile R, P şi Q avem:

ramura R $(\Delta J = J' - J'' = +1)$
$$\Delta E = \nu_0 + (B'+B'')J' + (B'-B'')J'^2 = \nu_0 + 2B' + (3B'-B'')J'' + (B'-B'')J''^2, \quad (25.5)$$

ramura P $(\Delta J = J' - J'' = -1)$
$$\Delta E = \nu_0 - 2B' - (3B''-B')J' + (B'-B'')J'^2 = \nu_0 - (B'+B'')J'' + (B'-B'')J''^2, \quad (25.6)$$

ramura Q $(\Delta J = J' - J'' = 0)$
$$\Delta E = \nu_0 + (B'-B'')J'(J'+1) = \nu_0 + (B'-B'')J''(J''+1). \quad (25.7)$$

Dacă se introduce numărul întreg m, unde

$$\left.\begin{array}{lll} m = J' & \text{pentru ramura } R, & m = 1, 2, 3, \ldots, \\ m = -J'' & \text{pentru ramura } P, & m = -1, -2, -3, \ldots, \\ m = J' = J'' & \text{pentru ramura } Q, & m = 1, 2, 3, \ldots, \end{array}\right\} \quad (25.8)$$

formulele (25.5)—(25.7) capătă forma:

ramurile R şi P $\quad \Delta E = \nu_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2, \quad (25.9)$

ramura Q $\quad \Delta E = \nu_0 + (B' - B'')m(m+1). \quad (25.10)$

Aici ν_0 este frecvenţa tranziţiei electronice de vibraţie corespunzătoare la $m = 0$ (frecvenţa liniei de zero).

Deosebirea esenţială dintre structura de rotaţie a spectrelor electronice de vibraţie şi structura de rotaţie a spectrelor de vibraţie din domeniul infraroşu constă în aceea că mărimea $B' - B''$ poate lua valori apreciabile; în unele cazuri, deosebirea dintre B' şi B'' poate atinge cîteva zeci de procente. De aceea, o dată cu creşterea lui m, termenul pătratic $(B' - B'')m^2$ din formula (25.9) poate creşte foarte rapid în valoare absolută, putînd deveni mai mare decît termenul liniar $(B' + B'')m$; aceasta duce la îndesarea liniilor pentru una dintre ramuri şi o răsturnare a ei, fapt ilustrat cel mai bine pe cale grafică cu ajutorul aşa-zisei diagrame Fortrat (fig. 25.8). După axa absciselor se ia frecvenţa tranziţiilor, iar după axa ordonatelor valorile absolute ale lui m. În conformitate cu formulele (25.9) şi (25.10), fiecare ramură dă o parabolă. Dacă $B' < B''$, atunci în ramura R semnele termenilor liniar şi pătratic sînt opuse şi, pentru o anumită valoare a lui m, valoarea frecvenţei atinge un maxim, iar după aceea începe să scadă (fig. 25.8 *a*). Se obţine o limită înspre lungimile de undă mici a bandei sub forma unei margini nete în dreptul căreia se produce îndesarea liniilor: capul bandei. Se spune că banda este „degradată" înspre lungimile de undă mai mari, înspre roşu. Dacă $B' > B''$, atunci capul se formează în ramura P şi corespunde capului dinspre lungimile de undă mari ale bandei (fig. 25.8 *b*); în acest caz se obţine o degradare înspre lungimile de undă mai mici, înspre violet. Poziţia capului se poate obţine din (25.9), luînd $\frac{d\nu}{dm} = 0$, ceea ce dă

$$m_{marg} = -\frac{B'+B''}{2(B'-B'')}. \quad (25.11)$$

Introducînd această expresie din nou în (25.9), se obţine distanţa dintre cap şi linia de zero:

$$\nu_{marg} - \nu_0 = -\frac{(B'+B'')^2}{4(B'-B'')} \quad \text{(ramurile } R \text{ şi } P). \quad (25.12)$$

Dacă banda în cauză nu este rezolvată sau este parţial rezolvată, linia de zero nu poate fi determinată experimental şi sîntem nevoiţi să măsurăm poziţia capului. Chiar atunci cînd nu se reuşeşte să se rezolve banda sau să se măsoare structura de rotaţie, judecînd după degradarea bandelor (înspre roşu sau violet) putem decide dacă are loc cazul $B' < B''$ sau $B' > B''$. Aşa cum s-a menţionat mai înainte (p. 906), primul caz este cel mai frecvent şi de aceea degradarea înspre roşu (în ramura R) se întîlneşte mai des.

După cum arată diagramele din figura 25.8, în bandă, în vecinătatea capului, are loc o suprapunere a liniilor ramurii care formează capul. În cazul existenţei ramurii Q (ceea ce are loc pentru toate tranziţiile, cu excepţia tranziţiilor $\Sigma - \Sigma$, vezi mai jos, p. 920), în vecinătatea liniei de zero se formează (dacă constantele de rotaţie B' şi B'' nu diferă prea mult) o îndesare a liniilor acestei ramuri, îndesare care dă naştere la un al doilea cap. Din formula (25.10) şi din diagramele prezentate în figura 25.8, rezultă că degradarea celui de-al doilea cap este aceeaşi ca şi a primului pentru $B' < B''$ înspre roşu (capete în ramurile R şi Q), iar pentru $B' > B''$ înspre violet (capete din ramurile P şi Q).

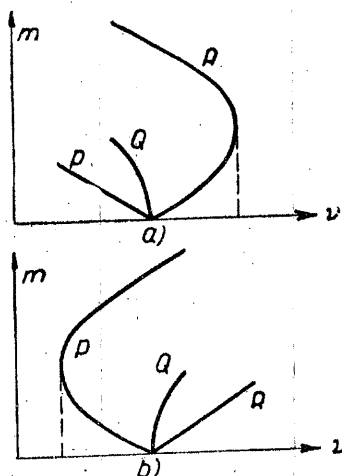


Fig. 25.8. — Diagrama lui Fortrat: *a* — cazul $B' < B''$; *b* — cazul $B' > B''$.

Chiar în cazul bandelor nerezolvate (în care însă în afară de capul din ramurile R sau P se observă şi capul din ramura Q), cu ajutorul capului din ramura Q se poate determina cu o precizie apreciabilă poziţia liniei de zero. În conformitate cu (25.10), prima linie din ramura Q corespunde frecvenţei $\nu = \nu_0 + 2(B' - B'')$; valoarea acestei frecvenţe determină poziţia capului. Distanţa dintre acesta şi linia de zero este

$$\nu_{marg} - \nu_0 = 2(B' - B'') \quad \text{(ramura } Q\text{)}. \tag{25.13}$$

Dincolo de linia de zero (în partea opusă capului din ramura R sau P, în „coada" bandei) are loc o suprapunere a liniilor aparţinînd tuturor celor trei ramuri. Aceasta duce la o structură complicată a bandei.

Aspectul bandei se poate complica şi mai mult în cazul existenţei cîtorva ramuri de fiecare tip, situaţie ce se poate întîmpla ca urmare a existenţei structurii fine a nivelelor electronice; în acelaşi timp, liniile de rotaţie se pot despica ca urmare a ridicării dublei degenerări a nivelelor electronice cu $\Lambda \neq 0$ (vezi mai jos, § 25.4).

Aspectul bandelor electronice de vibraţie depinde în foarte mare măsură de dispersia aparatelor spectrale utilizate. În cazul unei dispersii mici, banda apare continuă şi de-abia se observă unul sau două capete cu o degradare într-o parte sau alta. O dată cu creşterea dispersiei, mai întîi se rezolvă coada bandei, iar după aceea şi celelalte porţiuni ale ei. În cazul unei dispersii foarte mari dispare în general aspectul de bandă şi se obţine un spectru de linii. În acest caz este importantă nu numai valoarea absolută a dispersiei, ci şi relaţia dintre mărimea dispersiei şi valoarea constantei de rotaţie. În cazul unor constante de rotaţie mici, este necesară pentru rezolvarea bandei o dispersie mai mare faţă de cazul constantelor de rotaţie cu valori apreciabile.

§ 25.4. INTERACŢIUNEA DINTRE MIŞCAREA ELECTRONICĂ ŞI CEA DE ROTAŢIE

Structura de rotaţie a bandelor electronice de vibraţie depinde în mare măsură de proprietăţile stărilor electronice ce se combină. Cu acest prilej este necesar să se ţină seama de interacţiunea dintre mişcarea electronică şi cea de rotaţie [50].

Clasificarea cazurilor posibile de interacţiune dintre mişcarea electronică şi cea de rotaţie a fost dată de către Hund [329]. Aceste cazuri se deosebesc prin tipul de cuplaj al momentelor — ordinea diferită de compunere a momentelor electronice şi de rotaţie — şi sînt numite de obicei „cazuri Hund". Principalele două cazuri sînt cazurile Hund *a* şi *b*, care au loc după cum despicarea de multipleţi, condiţionată de interacţiunea spin-orbită este mare sau mică în comparaţie cu distanţele dintre nivelele de rotaţie.

Cazul a are loc atunci cînd interacţiunea spin-orbită este suficient de mare şi trebuie luată în considerare înaintea rotaţiei. Aşa cum am mai subliniat, cîmpul electric din interiorul moleculei nu acţionează direct asupra spinului. Pentru $\Lambda \neq 0$, în cazul unei interacţiuni spin-orbită mari, spinul se orientează faţă de axa moleculei. Proiecţia lui pe axa moleculei este determinată de numărul cuantic m_s, care ia valorile $S, S-1, \ldots - S$, adică $2S + 1$ valori. Prin analogie cu L şi Λ, proiecţia vectorului S se notează cu Σ, adică

$$\Sigma = m_s = S, \; S-1, \ldots, -S, \tag{25.14}$$

dar, spre deosebire de Λ, Σ poate fi atît pozitiv, cît şi negativ. Proiecţia totală a momentelor electronice pe axa moleculei este egală cu suma dintre proiecţiile momentelor orbital şi de spin. Ea se notează de obicei cu Ω:

$$\Omega = \Lambda + \Sigma = \Lambda + S, \; \Lambda + S - 1, \ldots, \Lambda - S. \tag{25.15}$$

Valoarea lui Ω se trece lîngă Λ cu ajutorul unui indice inferior, scris în dreapta; un alt indice superior, scris în stînga lui Λ, caracterizează multiplicitatea $\varkappa = 2S + 1$, analog cu notaţia ${}^{\varkappa}L_J$ corespunzătoare nivelelor atomice, în cazul cuplajului normal. De exemplu, pentru $\Lambda = 1$ şi $S = 1$ ($\varkappa = 3$), $\Sigma = 1, 0, -1$, $\Omega = \Lambda + \Sigma = 2, 1, 0$ şi se obţin stările ${}^3\Pi_2$, ${}^3\Pi_1$, ${}^3\Pi_0$.

Interacţiunea spin-orbită conduce la despicarea nivelului cu Λ dat în $2S + 1$ nivele cu valori diferite ale lui Ω; în exemplul prezentat, în trei nivele. Se obţine un termen de multipleţi pentru care energia suplimentară a nivelelor este dată de formula (vezi [46], p. 159)

$$\Delta E_\Omega = A\Lambda\Sigma, \tag{25.16}$$

analogă formulei (9.35) pentru interacţiunea spin-orbită din cazul atomilor. În locul produsului scalar al vectorilor $\mathbf{L}$ şi $\mathbf{S}$, în (25.16) intervine produsul proiecţiilor lor $\boldsymbol{\Lambda}$ şi $\boldsymbol{\Sigma}$. Mărimea despicării este determinată de

valoarea constantei A, care caracterizează interacțiunea spin-orbită, *factorul molecular al despicării de multipleți*. Spre deosebire de regula intervalelor (9.36) pentru multipleții din spectrele atomice, nivelele cu valori diferite ale lui Ω se obțin echidistante

$$\Delta E_{\Omega,\,\Omega+1} = A\Lambda. \tag{25.17}$$

Pentru stările Π ($\Lambda = 1$), valorile posibile ale lui Ω și nivelele corespunzătoare sînt

$$\Lambda=1\left\{\begin{array}{ll} S=\frac{1}{2},\ \Sigma=\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}, & \Omega=\frac{3}{2},\ \frac{1}{2},\\ & {}^2\Pi_{3/2},\ {}^2\Pi_{1/2},\\ S=1,\ \Sigma=1,\ 0,\ -1 & \Omega=2,\ 1,\ 0,\\ & {}^3\Pi_2,\ {}^3\Pi_1,\ {}^3\Pi_0\\ S=\frac{3}{2},\ \Sigma=\frac{3}{2},\ \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},\ -\frac{3}{2}, & \Omega=\frac{5}{2},\ \frac{3}{2},\ \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},\\ & {}^4\Pi_{5/2},\ {}^4\Pi_{3/2},\ {}^4\Pi_{1/2},\ {}^4\Pi_{-1/2},\\ S=2,\ \Sigma=2,\ 1,\ 0,\ -1,\ -2 & \Omega=3,\ 2,\ 1,\ 0,\ -1,\\ & {}^5\Pi_3,\ {}^5\Pi_2,\ {}^5\Pi_1,\ {}^5\Pi_0,\ {}^5\Pi_{-1}. \end{array}\right. \tag{25.18}$$

Pentru stările Δ ($\Lambda = 2$), avem în mod analog

$$\Lambda=2\left\{\begin{array}{ll} S=\frac{1}{2},\ \Sigma=\frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}, & \Omega=\frac{5}{2},\ \frac{3}{2},\\ & {}^2\Delta_{5/2},\ {}^2\Delta_{3/2},\\ S=1,\ \Sigma=1,\ 0,\ -1, & \Omega=3,\ 2,\ 1,\\ & {}^3\Delta_3,\ {}^3\Delta_2,\ {}^3\Delta_1,\\ S=\frac{3}{2},\ \Sigma=\frac{3}{2},\ \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},\ -\frac{3}{2}, & \Omega=\frac{7}{2},\ \frac{5}{2},\ \frac{3}{2},\ \frac{1}{2},\\ & {}^4\Delta_{7/2},\ {}^4\Delta_{5/2},\ {}^4\Delta_{3/2},\ {}^4\Delta_{1/2},\\ S=2,\ \Sigma=2,\ 1,\ 0,\ -1,\ -2, & \Omega=4,\ 3,\ 2,\ 1,\ 0\\ & {}^5\Delta_4,\ {}^5\Delta_3,\ {}^5\Delta_2,\ {}^5\Delta_1,\ {}^5\Delta_0. \end{array}\right. \tag{25.19}$$

Toate nivelele sînt dublu degenerate, inclusiv nivelele cu $\Omega = 0$.

Obținem valorile posibile ale proiecției totale m_J a vectorului $\mathbf{L} + \mathbf{S}$, ținînd seama de faptul că $m_L = \pm\Lambda$ și considerînd sumele $\Lambda + \Sigma$ și $-\Lambda - \Sigma$ ($\Sigma' = S, S-1, \ldots, -S$); în total mJ ia $2(2S+1)$ valori. În cazul unui Σ dat, valorilor $\Lambda + \Sigma$ și $-\Lambda - \Sigma$ le corespunde aceeași energie, deoarece orientarea proiecției momentului orbital nu este esențială și, dacă m_L și Σ schimbă simultan semnele, aceasta nu se poate resimți asupra valorii energiei. În formula (25.16) intervine valoarea absolută Λ a proiecției momentului orbital și nu m_L. Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive avem tabela reprezentată în figura 25.9 pentru cazurile $\Lambda = 1$, $S = 1$ și $\Lambda = 1$, $S = \frac{3}{2}$.

Pentru fiecare nivel cu o valoare dată a lui Ω trebuie ținut seama de compunerea momentului cinetic electronic total, orientat după axa moleculei, cu momentul cinetic de rotație pentru a da momentul cinetic total al moleculei. În conformitate cu reprezentările intuitive avem tabela reprezentată

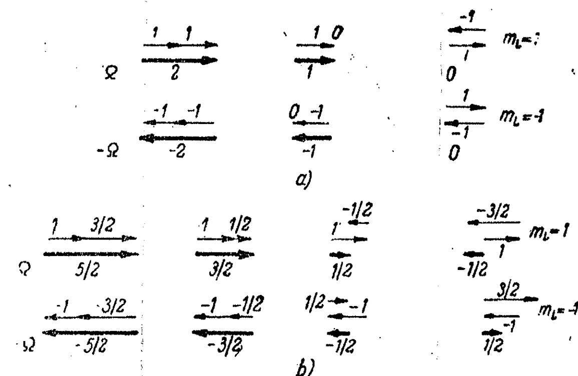


Fig. 25.9. — Compunerea proiecțiilor momentelor orbital și de spin în cazul Hund a: a — pentru $\Lambda = 1$, $S = 1$, b — pentru $\Lambda = 1$, $S = 3/2$.

în figura 25.10 *a*: momentele electronice orbital și de spin efectuează o precesie în jurul axei moleculei, dînd vectorul $\mathbf{\Omega} = \mathbf{\Lambda} + \mathbf{\Sigma}$, orientat după axa moleculei. Compunîndu-se cu momentul de rotație $\mathbf{R}$, orientat perpendicular pe axă, acest vector formează momentul total al impulsului $\mathbf{J}$, în jurul căreia efectuează mișcări de precesie $\mathbf{\Omega}$ și $\mathbf{R}$.

Numărul cuantic J poate lua valori începînd cu valoarea minimă Ω, corespunzătoare cazului cînd momentul de rotație este nul și, prin urmare, $J = \Omega$. În felul acesta

$$J = \Omega,\ \Omega + 1,\ \Omega + 2, \ldots \tag{25.20}$$

În cazul în care $\Omega < 0$ (de exemplu pentru nivelul ${}^4\Pi_{-\frac{1}{2}}$), în (25.20) trebuie luată valoarea absolută $|\Omega|$ a numărului cuantic Ω. În conformitate cu legea generală de cuantificare, J este întreg în cazul unui Ω întreg și semiîntreg în cazul unui Ω semiîntreg.

Se poate arăta că energia de rotație se determină cu ajutorul formulei aproximative [47], [46]

$$E_{\text{rot}} = B\,[J(J+1) - \Omega^2]. \tag{25.21}$$

Această formulă poate fi obținută ca un caz particular al formulei (19.74) pentru energia de rotație a unui giroscop alungit. Într-adevăr, Ω reprezintă proiecția vectorului $\mathbf{J}$ pe axa moleculei, adică coincide cu K, iar constanta de rotație A corespunde momentului de inerție I_A al electronilor față de axa moleculei (moment destul de mic), iar termenul $AK^2 = A\Omega^2$ trebuie tratat drept energie electronică. Incluzînd în energia de rotație termenii $BJ(J+1)$ și $-BK^2 = -B\Omega^2$, obținem (25.21).

Cazul descris de compunere a momentelor cantității de mișcare reprezintă tocmai cazul Hund *a*. Drept rezultat pentru fiecare componentă a termenului de multipleți se obține cîte o succesiune de nivele de rotație. În figura 25.11 este arătată așezarea nivelelor de rotație pentru termenul electronic $^3\Pi$.

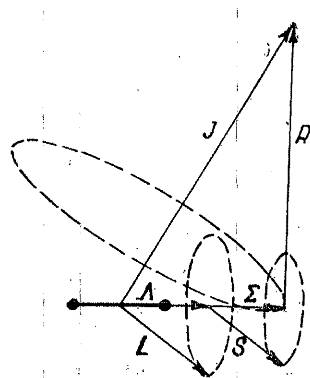


Fig. 25.10. — Schema de compunere a momentelor în cazul Hund a.

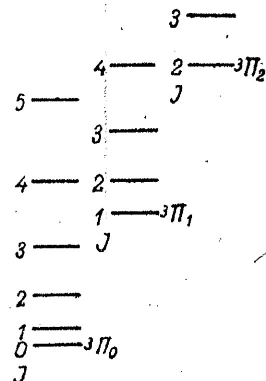


Fig. 25.11. — Schema nivelelor de rotație pentru termenul $^3\Pi$ în cazul Hund a.

Cazul b se obține dacă se poate neglija cuplajul dintre spin și axă, ceea ce are loc în cazul unei interacțiuni spin-orbită foarte slabe. În acest caz se ia în considerare mai întîi rotația, iar după aceea spinul. Proiecția momentului orbital se compune cu momentul de rotație, dînd momentul rezultant **R**, care apoi se compune cu momentul de spin **S**, pentru a da momentul total al moleculei **J**.

Din punct de vedere intuitiv avem tabela reprezentată în fig. 25.12: momentul electronic orbital efectuează o precesie în jurul axei moleculei, dînd vectorul Λ, orientat după axa moleculei; acest vector se compune cu momentul de rotație **R'**, orientat perpendicular pe axa moleculei, formînd momentul **R**, în jurul căruia efectuează precesii **Λ** și **R'**. La rîndul său, momentul **R** se compune cu momentul **S** pentru a da momentul total **J**, în jurul căruia efectuează precesii **R** și **S**.

Compunerea lui **Λ** și **R'** pentru a da momentul **R** se face analog compunerii lui **Ω** și **R** pentru a da momentul **J**. Momentul **R** se cuantifică și numărul cuantic R ia valorile

$$R = \Lambda,\ \Lambda + 1,\ \Lambda + 2, \ldots, \tag{25.22}$$

adică toate valorile întregi începînd cu Λ. Pentru nivelele Π, acestea sînt valorile 1, 2, 3..., iar pentru nivelele Δ— valorile 2, 3, 4. Evident că pentru

nivelele Σ are loc tocmai cazul *b*; în acest caz, spinul nu poate da o proiecție pe axa moleculei, deoarece interacțiunea lui cu momentul orbital este nulă ca urmare a egalității cu zero a proiecției momentului orbital. Pentru nivele Σ, **R** reprezintă un moment de rotație pură și numărul cuantic R ia valorile 0, 1, 2... care încep cu zero.

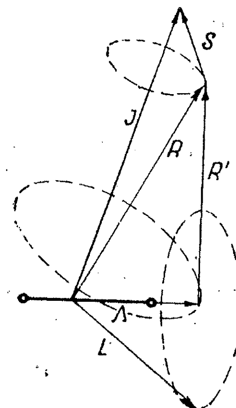


Fig. 25.12. — Schema de compunere a momentelor pentru cazul Hund *b*.

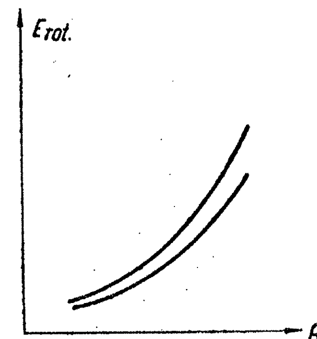


Fig. 25.13. — Despicarea de dubleți în cazul Hund *b* pentru termenul $^2\Sigma$.

Energia de rotație se determină cu ajutorul formulei

$$E_{rot} = B[R(R+1) - \Lambda^2], \tag{25.23}$$

analogă cu formula 25.21.

La compunerea momentelor **R** și **S**, pentru a da momentul **J**, pentru fiecare valoare R se obțin $2S + 1$ valori ale lui **J**:

$$J = R + S,\ R + S - 1, \ldots, |R - S|. \tag{25.24}$$

Ca urmare a interacțiunii dintre momentul de rotație și cel de spin, în cazul unei valori date a lui R energia depinde de J și fiecare nivel se despică în $2S + 1$ componente. În felul acesta se obține o despicare de multipleți a nivelelor de rotație.

Mărimea despicării de multipleți a nivelelor de rotație crește liniar cu creșterea lui R, ceea ce din punctul de vedere fizic este explicabil, deoarece o dată cu creșterea momentului de rotație **R** trebuie să crească și interacțiunea lui cu momentul de spin, proporțional cu produsul scalar **RS**. În figura 25.13 este reprezentată dependența energiei de rotație de numărul cuantic R pentru cazul stărilor de dubleți $^2\Sigma$. Fiecărei valori R îi corespund două valori, $J = R - \frac{1}{2}$ și $J = R + \frac{1}{2}$, și se obțin două nivele, între care distanța este proporțională cu R.

58 — c. 168

Cazurile Hund *a* și *b* sînt cazuri extreme și sînt posibile și cazuri intermediare. În cazul unei despicări de multipleți nu prea mari, pe măsura creșterii numărului cuantic de rotație, adică o dată cu creșterea vitezei de rotație, se perturbă cuplajul dintre **S** și Λ și, în sfîrșit, începe să predomine

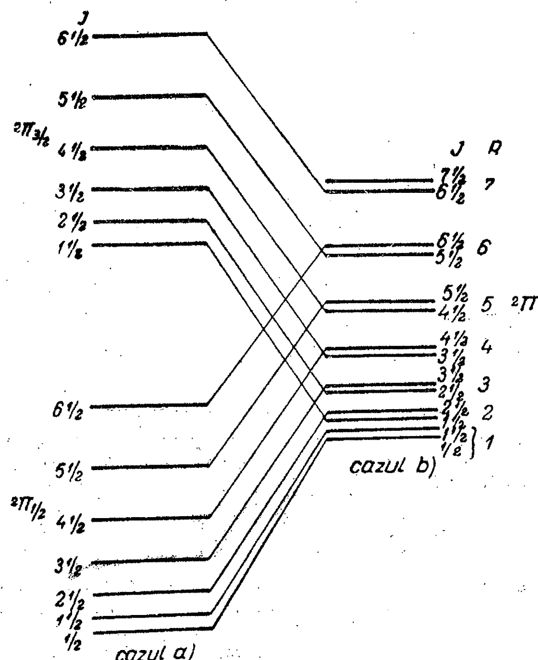


Fig. 25.14. — Comparație între cazul Hund *a* și cazul Hund *b* corespunzînd termenului $^2\Pi$.

cuplajul dintre **S** și **R**, adică se produce ruperea cuplajului (*S*, Λ). Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive, viteza de rotație devine mai mare decît viteza precesiei. Putem stabili o corespondență între nivele de energie din cazurile *a* și *b* și efectua apoi calculul trecerii de la un caz la celălalt [330].

În figura 25.14 este arătată corespondența dintre nivelele de rotație, corespunzătoare celor două cazuri, pentru termenul $^2\Pi$. În conformitate cu regula generală, cu ocazia trecerii de la un caz-limită la celălalt nu trebuie să se intersecteze nivelele cu aceleași valori ale numărului cuantic *J*, care își păstrează semnificația (vezi p. 472). Pe măsură ce ne apropiem de cazul *b*, nivelele cu aceleași valori ale lui *R* se apropie o dată cu creșterea lui *J*, în timp ce nivelele cu aceleași valori ale lui *J* se depărtează, deoarece ele aparțin unor valori diferite ale lui *R*, iar distanțele dintre nivelele de rotație vecine cresc o dată cu creșterea lui *R*.

În cazul unui spin egal cu zero, adică în cazul nivelelor de singleți, deosebirea dintre cazurile *a* și *b*, evident, dispare. Momentul electronic **Λ** se compune cu momentul de rotație **R**′ pentru a da momentul total **R** = **J**; numărul cuantic *J* ia valorile întregi

$$J = \Lambda,\ \Lambda + 1,\ \Lambda + 2, \ldots, \tag{25.25}$$

iar energia de rotație devine

$$E_{rot} = B\,[J(J+1) - \Lambda^2]. \tag{25.26}$$

Formulele (25.25) și (25.26) pot fi obținute din formulele (25.20) și (25.21) pentru cazul *a*, pentru $\Omega = \Lambda$ (deoarece în (25.15) Σ este nul), și din formulele (25.22) și (25.23) pentru cazul *b*, pentru $R = J$ (deoarece în (25.24) *S* este nul).

În afară de cazurile *a* și *b* și a celor intermediare dintre ele, în principiu sînt posibile și alte cazuri de cuplaj, care se notează de obicei drept cazuri Hund *c*, *d* și *e*. În cazul *c*, în ipoteza unui cuplaj intens (*L*, *S*), $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}_{el}$ și vectorul $\mathbf{J}_{el}$ dă proiecția Ω, iar apoi $\mathbf{\Omega} + \mathbf{R} = \mathbf{J}$. În cazul *d*, momentul **L** este mai puternic legat de rotație decît de axa moleculei; el se compune cu momentul de rotație **R**′: $\mathbf{R}' + \mathbf{L} = \mathbf{R}$, iar apoi $\mathbf{R} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$. În cazul *e*, momentul de rotație **R**, în ipoteza unui cuplaj puternic (*L*, *S*) și a lipsei legăturii dintre **L** și axa moleculei, se compune cu $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}_{el}$, dînd $\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{J}_{el}$. Cazurile *c* și *d* se întîlnesc mult mai rar decît cazurile *a* și *b*, iar cazul *e* practic nu se întîlnește de loc.

În cazul nivelelor cu $\Lambda \neq 0$, care sînt dublu degenerate, în afară de complicarea structurii condiționată de existența spinului (pentru $S \neq 0$), se observă efectul *dedublării* Λ. El constă în despicarea nivelelor dublu degenerate sub acțiunea rotației. În lipsa rotației, energiile stărilor electronice pozitivă și negativă pentru un Λ dat coincid, iar în cazul existenței rotației energiile lor diferă, și anume cu atît mai mult cu cît rotația moleculei este mai intensă. Datorită acestui fapt, fiecare nivel de rotație se despică în două, cu atît mai mult cu cît numărul cuantic *J* este mai mare; spre deosebire de despicarea de spin, în cazul *b* despicarea Λ crește proporțional cu pătratul numărului cuantic. Mărimea absolută a despicării nu este mare: ea reprezintă fracțiuni de cm^{-1}, și chiar în cazul unor rotații apreciabile nu depășește cîțiva cm^{-1}.

În tratarea structurii nivelelor de energie condiționate de interacțiunea dintre mișcarea electronică și rotație, un rol important îl joacă proprietățile de simetrie.

Am văzut că nivelele Σ ($\Lambda = 0$) pot fi atît pozitive, cît și negative, iar nivelele cu ($\Lambda \neq 0$) (Π, Δ ș.a.m.d.) sînt dublu degenerate și corespund unei stări pozitive și uneia negative. În cazul dedublării Λ, unul dintre nivele devine pozitiv, iar celălalt negativ. Proprietatea de pozitivitate sau de negativitate a stării electronice este determinată în raport cu oglindirea într-un plan care trece prin axa moleculei.

Nivelele de rotație pot fi de asemenea împărțite în pozitive și negative în raport cu oglindirea în originea coordonatelor (vezi § 19.1, p. 640). Nivelele de rotație consecutive prezintă o simetrie opusă, adică are loc o alternare de nivele pozitive și negative. Dacă considerăm numai rotația pură, atunci,

în cazul unui număr cuantic de rotaţie par, nivelele sînt pozitive, iar în cazul unuia impar sînt negative.

Pozitivitatea sau negativitatea nivelelor structurii de rotaţie a stării electronice este determinată de pozitivitatea sau de negativitatea stării electronice, cum şi de alternarea nivelelor de rotaţie pozitive şi negative.

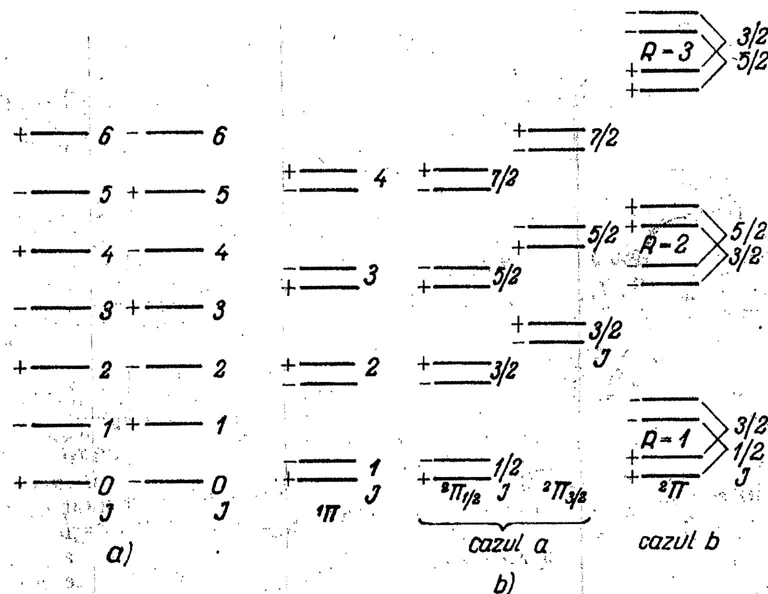


Fig. 25.15. — Simetria nivelelor de rotaţie: *a* — pentru stările Σ^+ şi Σ^-; *b* — pentru stările $^1\Pi$ şi $^2\Pi$.

Pentru stările Σ^+, nivelul de rotaţie de zero ($R = 0$) este pozitiv, nivelul următor ($R = 1$) este negativ ş.a.m.d., adică nivelele cu R par sînt pozitive, iar nivelele cu R impar negative; dimpotrivă, pentru stările Σ^-, în cazul unui R par, nivelele de rotaţie sînt negative, iar în cazul unui R impar pozitive (fig. 25.15 *a*). În cazul despicării de multipleţi a nivelelor de rotaţie (pentru stările Σ are loc cazul *b*, vezi mai sus, p. 913), toate componentele se bucură de aceeaşi simetrie.

Mai complicat se prezintă lucrurile pentru $\Lambda \neq 0$, adică pentru stările Π, Δ,... Fiecare nivel de rotaţie devine dublu ca urmare a dedublării Λ, fiind format dintr-un subnivel pozitiv şi altul negativ, însă în cazul nivelelor de rotaţie consecutive subnivelul inferior devine alternativ cînd pozitiv, cînd negativ, aşa cum se arată în figura 25.15 *b* pentru stările $^1\Pi$ şi $^2\Pi$, în ultimul caz separat pentru cazul *a* şi separat pentru cazul *b* [47].

Legătura dintre proprietăţile de pozitivitate şi de negativitite pentru stările electronice şi cele de rotaţie se obţine în felul următor. Pozitivitatea şi negativitatea sînt determinate de comportarea funcţiei de undă totale faţă de oglindirea tuturor coordonatelor în origine, adică a coordonatelor nucleelor şi electronilor. Funcţia de undă de rotaţie ψ_{rot} depinde de coordonatele nucleelor şi-şi păstrează sau schimbă semnul după cum numărul cuantic de rotaţie este par sau impar *.

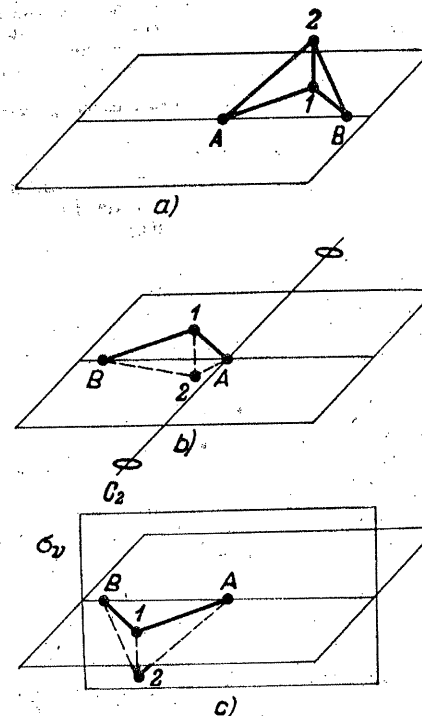


Fig. 25.16. — Legătura dintre oglindirea în origine şi oglindirea în plan: *a* — aşezarea iniţială a electronului 2 şi a nucleelor A şi B; *b* — rezultatul rotirii în jurul axei C_2; *c* — rezultatul unei oglindiri ulterioare în planul σ_v.

Funcţia de undă electronică depinde de coordonatele electronilor în raport cu nucleele. Oglindirea tuturor coordonatelor, atît a nucleelor, cît şi a electronilor în origine, este echivalentă rotaţiei moleculei cu 180° în jurul axei C_2 perpendiculară pe axa moleculei, urmată de o oglindire

* Oglindirea coordonatelor nucleelor în origine înseamnă schimbarea orientării axei moleculei pentru cea inversă; în cazul unui număr cuantic de rotaţie par, ψ_{rot} păstrează semnul, iar în cazul unuia impar îl schimbă; vezi § 19.9, p. 680.

într-un plan care trece prin axa moleculei, fiind în același timp perpendicular pe axa C_2 (fig. 25.16). Cu ocazia unei rotații de 180° în jurul axei C_2, coordonatele electronilor în raport cu nucleele nu se schimbă și ψ_{el} rămîne de asemenea neschimbată. În felul acesta, operația de oglindire a tuturor coordonatelor în origine este echivalentă pentru funcția electronică cu operația de oglindire într-un plan σ_v care trece prin axa moleculei; am analizat această operație (vezi § 24.2, formulele (24.4) și (24.8)). Funcția de undă de vibrație, care depinde numai de distanța dintre nuclee, nu se schimbă în cazul unei oglindiri în origine. Prin urmare, comportarea funcției de undă totale a moleculei $\psi = \psi_{el}\,\psi_{vibr}\,\psi_{rot}$, cu ocazia oglindirii tuturor coordonatelor în origine, este determinată de pozitivitatea și de negativitatea funcției ψ_{rot} față de oglindirea coordonatelor nucleelor în origine și de pozitivitatea sau de negativitatea funcției ψ_{el} în raport cu oglindirea coordonatelor relative ale electronilor într-un plan care trece prin axa moleculei.

În cazul moleculelor formate din atomi identici, paritatea și imparitatea nivelelor este determinată de paritatea sau de imparitatea stării electronice. Toate nivelele de rotație ale unei stări electronice date au aceeași paritate.

Dat fiind că proprietatea (g, u) și proprietatea $(+, -)$ determină în conformitate cu (24.11) proprietatea (s, a) — simetria și antisimetria stărilor — are loc o alternare a nivelelor simetrice și antisimetrice: pentru stările electronice pare nivelele pozitive sînt simetrice, iar cele negative antisimetrice; dimpotrivă, pentru stările electronice impare nivelele pozitive sînt antisimetrice, iar cele negative simetrice.

§ 25.5. REGULILE DE SELECȚIE ȘI TIPURILE DE TRANZIȚII ELECTRONICE

Principalele tipuri de tranziții electronice în molecule biatomice sînt determinate de regulile de selecție ale radiației de dipol, atît generale, cît și particulare, valabile pentru cazurile de cuplaj a și b tratate în paragraful precedent.

În primul rînd, pentru momentul cinetic total al moleculei $\mathbf{J}$ este valabilă regula de selecție generală (4.156), $\Delta J = 0, \pm 1$ (cu interdicția suplimentară (4.160) pentru tranziția $J' = 0 \to J'' = 0$).

O regulă de selecție analogă, $\Delta R = 0, \pm 1$, are loc în cazul Hund b pentru momentul cinetic $R = \Lambda + R'$ (vezi p. 913 și fig. 25.12). Drept rezultat, în cazul b sînt satisfăcute concomitent regulile de selecție $\Delta J = 0, \pm 1$ și $\Delta R = 0, \pm 1$. Menționăm că, atunci cînd pentru caracterizarea nivelelor sînt necesare amîndouă numerele cuantice R și J, denumirea ramurilor R, Q și P se raportează la tranziții pentru care $\Delta R = R' - R'' = 1, 0, -1$.

Legat de clasificarea stărilor moleculei în pozitive și negative, există reguli de selecție care permit tranziții între stări cu simetrie opusă și interzic tranziții între stări cu aceeași simetrie:

$$+ \leftrightarrow -. \tag{25.27}$$

În cazul moleculelor care se bucură de un centru de simetrie, adică al moleculelor cu simetrie $D_{\infty h}$, stările electronice pare se combină cu cele impare:

$$g \leftrightarrow u. \tag{25.28}$$

Regula de selecție (25.27) se obține dintr-o dată dacă ținem seama de faptul că momentul de dipol schimbă semnul cu ocazia oglindirii tuturor coordonatelor în origine și de aceea funcțiile de undă totale ale moleculei, corespunzătoare stărilor inițială și finală, trebuie să prezinte o simetrie opusă față de această operație (vezi sfîrșitul § 19.9, p. 680). Este important de menționat că această regulă de selecție se referă tocmai la funcția de undă totală a moleculei.

Regula de selecție (25.28) rezultă din faptul că momentul de dipol al electronilor P_e, care intervine în elementul de matrice (17.98), schimbă semnul cu ocazia oglindirii coordonatelor electronice în centrul de simetrie al moleculei și de aceea funcțiile de undă electronice trebuie să prezinte o simetrie opusă față de inversiune. Această regulă de selecție este valabilă și în cazul moleculelor formate din doi atomi izotopici, deoarece în cazul moleculelor homonucleare, la o substituție izotopică, se păstrează centrul de simetrie în raport cu mișcarea electronică și funcțiile de undă se împart în pare și impare. În cazul de față, simetria moleculei în raport cu mișcarea electronilor este $D_{\infty h}$, iar simetria moleculei în ansamblul $C_{\infty v}$.

Pentru moleculele homonucleare are loc de asemenea regula de selecție

$$s \leftrightarrow s, \quad a \leftrightarrow a, \tag{25.29}$$

condiționată de proprietățile de simetrie ale funcției de undă totale ale moleculei în raport cu permutarea nucleelor identice, operație care duce la împărțirea stărilor moleculelor în simetrice (s) și antisimetrice (a). Regula de selecție (25.29) rezultă direct din invarianța momentului de dipol în raport cu permutarea nucleelor identice și este în acord cu relația (24.11) privind proprietățile (g, u), $(+, -)$ și (s, a)

Așa cum am văzut în § 24.2, principala caracteristică a stărilor electronice moleculare o constituie numărul cuantic Λ, care determină mărimea proiecției momentului cinetic orbital pe axa moleculei și este egal cu valoarea absolută a acestei proiecții. Pentru Λ are loc regula de selecție

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1. \tag{25.30}$$

În felul acesta sînt posibile tranzițiile $\Sigma - \Sigma$, $\Sigma - \Pi$, $\Pi - \Pi$, $\Pi - \Delta$, $\Delta - \Delta$ ș.a.m.d. Aceste tranziții pot fi împărțite în trei tipuri:

tipul I — tranziții $\Sigma - \Sigma$, pentru care $\Delta\Lambda = 0$ și $\Lambda = 0$,
tipul II — tranziții $\Sigma - \Pi$, $\Pi - \Delta, \ldots$, pentru care $|\Delta\Lambda| = 1$,
tipul III — tranziții $\Pi - \Pi$, $\Delta - \Delta, \ldots$, pentru care $\Delta\Lambda = 0$ și $\Lambda \neq 0$.

Regula de selecție (25.30) reprezintă un caz particular al regulilor de selecție generale (4.172) pentru proiecția momentului cinetic. În cazul de față trebuie luat $m' = \Lambda'$, $m'' = \Lambda''$. De observat că tranzițiile $\Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 0$ sînt legate de componenta $P_z = P_{\parallel}$ a momentului de dipol după axa moleculei, iar tranzițiile $\Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = \pm 1$ de componentele P_x și P_y ale momentului de dipol perpendiculare pe axa moleculei, deci de $P_{\perp}$. În felul acesta regula de selecție (25.30) este analogă regulii de selecție pentru efectul Zeeman (vezi § 14.2).

Menționăm că, de obicei, la notarea tranzițiilor electronice se scrie mai întîi simbolul stării superioare, iar după aceea simbolul celei inferioare și în mod corespunzător tranzițiile se scriu $\Lambda' - \Lambda''$. De exemplu, $\Sigma - \Pi$ reprezintă tranziția dintre starea superioară Σ și starea inferioară Π, iar $\Pi - \Sigma$, dimpotrivă, tranziția dintre starea superioară Π și starea inferioară Σ. Cu acest prilej emisia se notează $\Lambda' \to \Lambda''$, absorbția $\Lambda' \leftarrow \Lambda''$ [342].

Pentru tranzițiile de primul tip, $\Sigma - \Sigma$, există o limitare suplimentară, legată de faptul că stările Σ pot fi atît pozitive, Σ^+, cît și negative, Σ^-. Sînt permise numai tranzițiile dintre stările Σ cu aceeași simetrie:

$$\Sigma^+ - \Sigma^+, \quad \Sigma^- - \Sigma^-. \tag{25.31}$$

Tranzițiile dintre stările Σ^+ și Σ^- sînt interzise.

Regula de selecție (25.31) se obține dacă ținem seama de faptul că în cazul tranzițiilor cu $\Delta\Lambda = 0$, ca urmare a simetriei axiale, este diferit de zero elementul de matrice al componentei $P_z = P_{||}$ a momentului de dipol

$$(P_z)_{\Lambda''\Lambda'} = \int \psi_{n''\Lambda''}(x)\, P_z(x)\, \psi_{n'\Lambda'}(x)\, dx, \tag{25.32}$$

luat în raport cu funcțiile electronice $\psi_{n''\Lambda''}(x) = \psi_{u''0}(x)$ și $\psi_{n'\Lambda'}(x) = \psi_{n'0}(x)$ ale stărilor ce se combină. Pentru stările electronice, pozitivitatea și negativitatea sînt determinate în raport

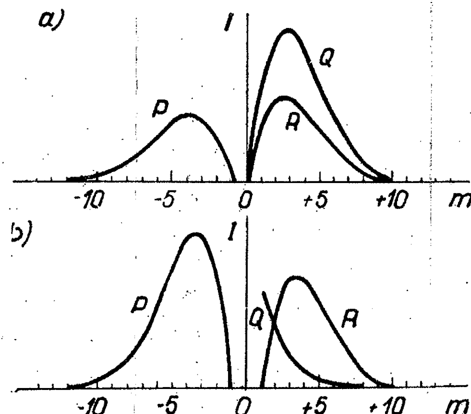


Fig. 25.17. — Distribuția intensităților în ramurile R, P și Q: a — pentru tranzițiile $\Delta\Lambda = \pm 1$; b — pentru tranzițiile $\Delta\Lambda = 0$ $(\Lambda \neq 0)$.

cu oglindirea într-un plan care trece prin axa moleculei (vezi (24.8)). Cu ocazia unei asemenea oglindiri, P_z nu se schimbă și, prin urmare, funcțiile $\psi_{n''0}(x)$ și $\psi_{n'0}(x)$ trebuie să prezinte aceleași proprietăți de simetrie, adică să fie amîndouă pozitive sau amîndouă negative. Aceasta nu contrazice regula de selecție (25.27) referitoare la funcțiile de undă totale, care țin sema și de rotație; cu ocazia tranziției (25.31) se modifică simetria stărilor de rotație și stările de rotație pozitive se combină cu cele negative.

Tranzițiile de cele trei tipuri diferă substanțial din punctul de vedere al structurii lor de rotație. Pentru tranzițiile de primul tip, $\Sigma - \Sigma$, există o regulă de selecție suplimentară care interzice apariția ramurii Q, fiind permisă numai apariția ramurilor R și P. Pentru tranzițiile de tipul al doilea, în particular pentru tranzițiile $\Sigma - \Pi$ (și $\Pi - \Sigma$), apar toate cele trei ramuri R, P și Q, iar distribuția intensităților în ramura centrală Q este de același tip ca în ramurile R și P, cu un maxim în dreptul unei anumite valori a lui J (fig. 25.17 a; vezi și fig. 20.14, p. 721). Pentru tranzițiile de tipul al treilea, în particular pentru tranzițiile $\Pi - \Pi$, sînt iarăși posibile toate cele trei ramuri, numai că în ramura Q intensitatea descrește rapid o dată cu creșterea numărului cuantic, fără să atingă un maxim (fig. 25.17 b), și în general această ramură este slabă.

Interdicția ramurii Q pentru tranzițiile $\Sigma - \Sigma$ constituie o consecință a regulilor de selecție (25.27) și (25.31). Nivelele de rotație consecutive în cazul stării electronice Σ sînt alternativ pozitive și negative (vezi paragraful anterior, p. 916, fig. 25.15), tranzițiile de tipul $R - R$ dintre nivelele cu aceeași simetrie și cu aceleași valori ale numărului cuantic de rotație R (fig.

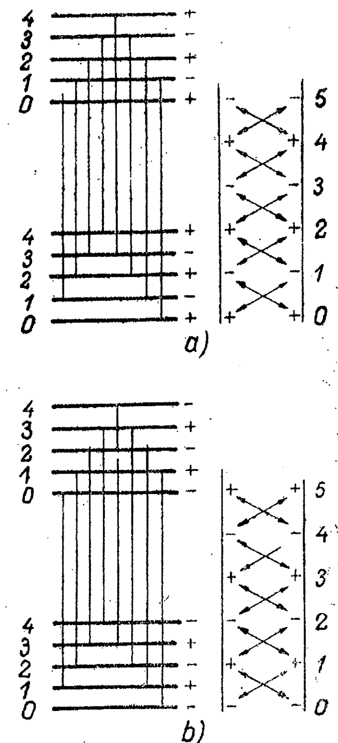


Fig. 25.18. — Tranziții între nivele de rotație: a — tranziții electronice $\Sigma^+ - \Sigma_+$; b — tranziții electronice $\Sigma^- - \Sigma^-$.

25.18, $\Delta R = 0$) sînt interzise; sînt permise numai tranzițiile de tipul $R \pm 1 \rightarrow R$ dintre nivele cu simetrie diferită și cu valori ale lui R diferind cu unitatea $(\Delta R = \pm 1)$; aceste tranziții dau ramurile R și P, iar ramura Q lipsește.

La luarea în considerare a spinului se obține o nouă clasificare a tipurilor de tranziții electronice. Ca și în cazul atomilor, are loc regula de selecție aproximativă pentru momentul mecanic de spin total S (vezi (9.24)), $\Delta S = 0$. În conformitate cu această regulă de selecție și ținînd seama de

(25.30) și (25.31), se obțin următoarele tranziții posibile:

$$\left.\begin{array}{l} {}^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+,\ {}^2\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+,\ {}^3\Sigma^+ - {}^3\Sigma^+, \ldots \\ {}^1\Sigma^- - {}^1\Sigma^-,\ {}^2\Sigma^- - {}^2\Sigma^-,\ {}^3\Sigma^- - {}^3\Sigma^-, \ldots \end{array}\right\} \text{(tip I)} \qquad (25.33)$$

$$\left.\begin{array}{l} {}^1\Sigma - {}^1\Pi,\ {}^1\Pi - {}^1\Sigma,\ {}^2\Sigma - {}^2\Pi,\ {}^2\Pi - {}^2\Sigma,\ {}^3\Sigma - {}^3\Pi,\ {}^3\Pi - {}^3\Sigma, \ldots \\ {}^1\Pi - {}^1\Delta,\ {}^1\Delta - {}^1\Pi,\ {}^2\Pi - {}^2\Delta,\ {}^2\Delta - {}^2\Pi,\ {}^3\Pi - {}^3\Delta,\ {}^3\Delta - {}^3\Pi, \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \text{(tip II)} \qquad (25.34)$$

$$\left.\begin{array}{l} {}^1\Pi - {}^1\Pi,\ {}^2\Pi - {}^2\Pi,\ {}^3\Pi - {}^3\Pi, \ldots \\ {}^1\Delta - {}^1\Delta,\ {}^2\Delta - {}^2\Delta,\ {}^3\Delta - {}^2\Delta, \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \text{(tip III)} \qquad (25.35)$$

Diversitatea tranzițiilor posibile crește și datorită faptului că nivelele Π și Δ pentru $S \neq 0$, adică nivelele ${}^2\Pi$, ${}^3\Pi, \ldots$ și ${}^2\Delta$, ${}^3\Delta, \ldots$, pot corespunde atît cazului Hund *a* cît și cazului Hund *b*.

Structura de rotație cea mai simplă o prezintă tranzițiile ${}^1\Sigma^\pm - {}^1\Sigma^\pm$. În cazul acestora se obțin două ramuri *R* și *P* (ramura *Q* lipsește, vezi mai sus), formate din linii simple. În cazul tranzițiilor ${}^2\Sigma^\pm - {}^2\Sigma^\pm$ și ${}^3\Sigma^\pm - {}^3\Sigma^\pm$ se obțin de asemenea numai ramurile *R* și *P*, însă de data aceasta liniile prezintă o structură, deoarece nivelul de rotație cu un număr cuantic *R* dat se despică în două, respectiv trei componente ($J = R \pm \frac{1}{2}$ pentru $S = \frac{1}{2}$ și $J = R$, $R \pm 1$ pentru $S = 1$, vezi (25.24)).

Pentru tranzițiile de tipul II și III se obțin toate cele trei ramuri *R*, *P* și *Q*, a căror structură se complică o dată cu creșterea multiplicității. Nu vom analiza în amănunt cazurile posibile * și vom menționa numai că pentru tranzițiile dintre două nivele corespunzătoare cazului Hund *a* pentru numărul cuantic Σ care determină proiecția momentului de spin pe axa moleculei (vezi (25.14)), are loc regula de selecție aproximativă

$$\Delta\Sigma = 0, \qquad (25.36)$$

care limitează numărul tranzițiilor posibile. În particular, pentru cazurile cele mai importante — tranzițiile ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ și ${}^3\Pi - {}^3\Pi$ — obținem următoarele combinații permise:

$${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2},\ {}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2},\ \text{și}\ {}^3\Pi_0 - {}^3\Pi_0,\ {}^3\Pi_1 - {}^3\Pi_1,\ {}^3\Pi_2 - {}^3\Pi_2 \qquad (25.37)$$

și diversele bande sînt formate din două sau respectiv trei subbande, dintre care fiecare prezintă ramuri intense *R* și *P* și o ramură slabă *Q* (vezi fig. 25.17 *b*). În locul unui singur cap, fiecare bandă prezintă două sau trei capete.

În afara tranzițiilor analizate sînt posibile tranziții legate de perturbarea diverselor reguli de selecție.

* O tratare amănunțită se poate găsi în monografia lui Herzberg (vezi [46], p. 182).

O dată cu creșterea masei atomilor constituenți ai moleculei crește rolul interacțiunii spin-orbită a electronilor și apar tranziții de intercombinație: se perturbă regula de selecție $\Delta S = 0$. În particular, în cazul obișnuit al moleculelor cu un număr par de electroni apar tranziții de singleți-tripleți. Pentru moleculele în rotație se poate perturba regula care interzice tranzițiile $\Sigma^+ - \Sigma^-$; în cazul nerespectării (ca urmare a rotației) simetriei axiale, de care se leagă această regulă (vezi mai sus, p. 919), asemenea tranziții devin posibile și, în virtutea regulii de selecție (25.27) și a proprietăților de simetrie privind nivelele de rotație (vezi fig. 25.18), $\Delta R = 0$, adică apare ramura *Q*.

În afară de radiația de dipol sînt posibile și radiațiile magnetică și de cvadripol, cu regulile de selecție

$$+ \leftrightarrow +, \quad - \leftrightarrow - \qquad (25.38)$$

și, în cazul moleculelor cu simetria $D_{\infty h}$,

$$g \leftrightarrow g, \quad u \leftrightarrow u \qquad (25.39)$$

(vezi (4.154)). În afară de aceasta, în conformitate cu (4.158) și (4.159), pentru radiația de cvadripol avem (luînd $|m| = \Lambda$)

$$\Delta J = 0,\ \pm 1,\ \pm 2 \quad \text{și} \quad \Delta\Lambda = 0,\ \pm 1,\ \pm 2. \qquad (25.40)$$

Ca și în cazul atomilor, intensitatea tranzițiilor magnetice și de cvadripol „interzise", ca ordin de mărime, este de 10^6 ori mai mică decît intensitatea tranzițiilor de dipol, în perfect acord cu evaluările generale efectuate în § 4.4.

§ 25.6. EXEMPLE DE SPECTRE ELECTRONICE ALE MOLECULELOR BIATOMICE

Vom analiza cîteva exemple de spectre electronice ale moleculelor biatomice, și în primul rînd spectrul moleculei de hidrogen.

Starea fundamentală a moleculei H_2, ${}^1\Sigma_g^+$ a fost tratată în amănunt în capitolul precedent (§ 24.7). Ea este singura stare care apare în cazul păturii moleculare σ^2, constituită din doi electroni σ neexcitați (tabela 24.2, p. 874). În afară de această stare, molecula de hidrogen are stări excitate înalte ce se obțin cu ocazia excitării unuia dintre electronii σ. În figura 25.19 *a* este arătată schema corespunzătoare a nivelelor electronice observate la molecula în cauză, stări de singleți și de tripleți [52]; ele converg spre limita de ionizare, situată la 15,38 eV, adică energia de ionizare a moleculei H_2 este apropiată de energia de ionizare a atomului H (egală cu 13,60 eV, vezi (1.7)).

În afara acestor nivele, care se obțin cu ocazia excitării unui electron σ, s-a găsit un anumit număr de nivele care se obțin cu ocazia excitării ambilor electroni σ, analoge nivelelor deplasate ale atomilor cu doi electroni exteriori (vezi § 10.5, p. 349).

În virtutea regulii de selecție $\Delta S = 0$, respectată cu suficientă strictețe în cazul moleculei ușoare de hidrogen, avem două sisteme de tranziții electronice: sistemul de singleți și cel de tripleți. Pentru sistemul de singleți se obține un spectru situat în domeniul ultraviolet depărtat și corespunzător combinării nivelului fundamental ${}^1\Sigma_g^+$ cu nivelele excitate superioare și spectrul situat în cea mai mare parte în domeniul vizibil și corespunzător combinării nivelelor excitate între ele. Pentru sistemul de tripleți

se obține un spectru de ultimul tip, adică situat în cea mai mare parte în domeniul vizibil. O particularitate a spectrelor observate constă în aceea că, datorită valorii apreciabile a constantei de rotație B (pentru starea fundamentală ea este egală cu 60 cm^{-1}, iar pentru stările excitate și mai mare), în cazul existenței unui mare număr de diferite tranziții electronice de vibrație lipsește structura de bande caracteristică spectrelor moleculare.

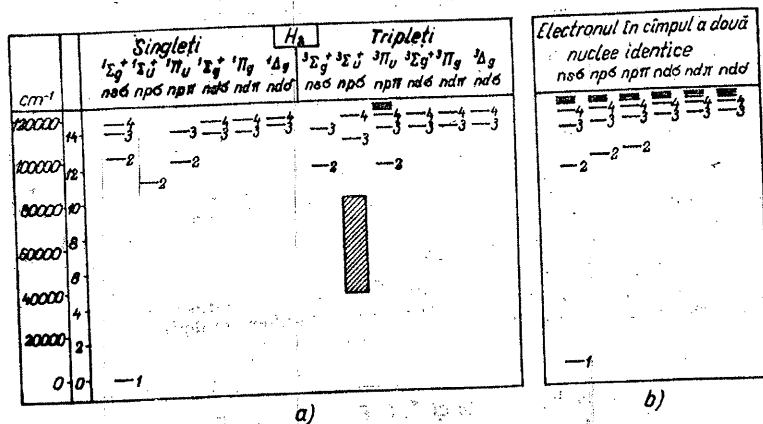


Fig. 25.19. — Schema nivelelor electronice: *a* — pentru molecula de hidrogen, pe baza datelor experimentale; *b* — pentru un electron în cîmpul a două nuclee.

Se obține un spectru *cu foarte multe linii*, format dintr-un uriaș număr de linii discrete și care amintește, ca aspect general, spectrele atomice complicate.

Interpretarea unor asemenea spectre bogate în linii, observabile nu numai la molecula de hidrogen, ci și la hidrurile cele mai ușoare, prezintă dificultăți apreciabile; ea este ușurată numai de prezența unor serii de linii care converg spre limitele de ionizare. În cazul hidrogenului, interpretarea spectrului a putut fi efectuată (vezi monografia lui Richardson, menționată la începutul § 24.7 [52].

În diagrama din figura 25.19 *a*, în afara stărilor electronice stabile este arătată starea de tripleți nestabilă ${}^3\Sigma_u^+$, care se obține din doi atomi normali de hidrogen concomitent cu starea ${}^1\Sigma_g^+$. Trecerea în această stare nestabilă din starea de tripleți cea mai profundă ${}^3\Sigma_g^+$ duce la apariția unui spectru continuu de emisie, care va fi discutat în amănunt în cele ce urmează, vezi § 25.7 (p. 929).

Schema generală a tranzițiilor electronice pentru molecula bielectronică H_2 amintește schema tranzițiilor electronice a atomului bielectronic He. Acest lucru apare deosebit de preg-

nant dacă procedăm la clasificarea stărilor electronice ale moleculei de hidrogen pornind de la stările atomului contopit, care, pentru molecula de hidrogen este atomul de He: contopind mintal doi protoni, obținem un nucleu cu $Z = 2$. Tratînd configurația electronică normală a moleculei de hidrogen σ^2 ca o configurație $(1s\sigma)^2$ și excitînd unul dintre electroni, obținem configurații de tipul $1s\sigma nl\lambda$, dată de schema (24.30), cu adăugarea la electronul $nl\lambda$ a electronului $1s\sigma$ în stare neexcitată. Schema corespunzătoare de nivele pentru electroni, în cîmpul a două nuclee identice, aflate la o distanță mică unul față de celălalt, este arătată în figura 25.19 *b*. Existența celui de-al doilea electron în starea $1s\sigma$ conduce la formarea din fiecare nivel excitat $nl\lambda$ a două nivele: unul de singleți și unul de tripleți; ultimul, ca și în cazul atomilor, este situat mai jos. Comparația din figura 25.19 *a* și *b* arată corespondența generală între așezarea nivelelor observate experimental și așezarea nivelelor obținută pe baza imaginii atomului contopit. Lucrul este explicabil, deoarece pentru un electron puternic excitat din molecula de hidrogen orbitele sînt mari în comparație cu distanțele dintre nuclee și aproximația atomului contopit este rezonabliă. Așezarea mai profundă în cazul moleculei H_2 a nivelelor $np\sigma$ și $np\pi$ în comparație cu nivelul $ns\sigma$ se explică în mod firesc prin aceea că electronul $ns\sigma$ este respins mai puternic de electronul $1s\sigma$ decît electronii aflați în stările $np\sigma$ și $np\pi$, cu o distribuție a densității electronice mai diferită.

Un exemplu tipic de spectru electronic al unei molecule formate din doi atomi identici îl oferă spectrul moleculei de azot N_2. Acest spectru prezintă un mare interes, alături de spectrul moleculei de oxigen O_2, din punctul de vedere al studierii proceselor din păturile superioare ale atmosferei, procese în care un rol important îl joacă moleculele excitate și ionizate de N_2 și O_2 [155].

În figura 25.20 este arătată diagrama celor mai importante nivele și tranziții observate pentru molecula N_2. În afară de nivelele de singleți, cărora le aparține și nivelul fundamental $X^1\Sigma_g^+$, există nivele de tripleți, care joacă și ele un rol substanțial. Literele $X, a, b, c, \ldots, A, B, C, \ldots$ servesc pentru caracterizarea nivelelor consecutive ale moleculei, de singleți și de tripleți, în conformitate cu notațiile convenționale adoptate.

Cele mai importante sisteme de bande sînt sistemul de bande de singleți Lyman—Birge — Hopfield (tranziția $a\ {}^1\Pi_g - X\ {}^1\Sigma_g^+$), sistemele de bande pozitive de tripleți prima, a doua și a patra (tranzițiile $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$, $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ și, respectiv, $D^3\Sigma_u - B^3\Pi_g$) și sistemul de bande intercombinație Vegard—Kaplan (tranziția $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$). Deși unele dintre sistemele de bande ale N_2 sînt interzise (tranzițiile $g—g$ și tranzițiile de intercombinație), ele pot fi totuși observate în condiții adecvate, la grosimi mari de strat în absorbție și în cazul unei rarefieri pronunțate în emisie.

În afară de nivelele moleculei N_2, în diagramă este arătat nivelul fundamental și primul nivel excitat al moleculei N_2^+. Nivelul fundamental al acestei molecule $X^2\Sigma_g^+$ corespunde primei limite de ionizare a moleculei N_2 (15.58 eV); primul nivel excitat, $B^2\Sigma_u^+$, celei de-a doua limite de ionizare a acestei molecule (18.75 eV). Tranziția $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ dă primul sistem negativ de bande al azotului *.

Distribuția intensităților în sistemele de bande observate corespunde principiului lui Franck și Condon (vezi § 25.2, p. 901).

* Denumirile sistemelor de bande — "sistem pozitiv" și "sistem negativ" — au apărut istoric și se datoresc observării lor în descărcări în coloana pozitivă și, respectiv, în apropierea catodului.

Menționăm că primul și al doilea sistem pozitiv de bande ale N_2 și primul sistem negativ de bande al N_2^+ se observă în spectrul aurorelor polare. Primul sistem pozitiv și primul negativ se observă și în spectrele

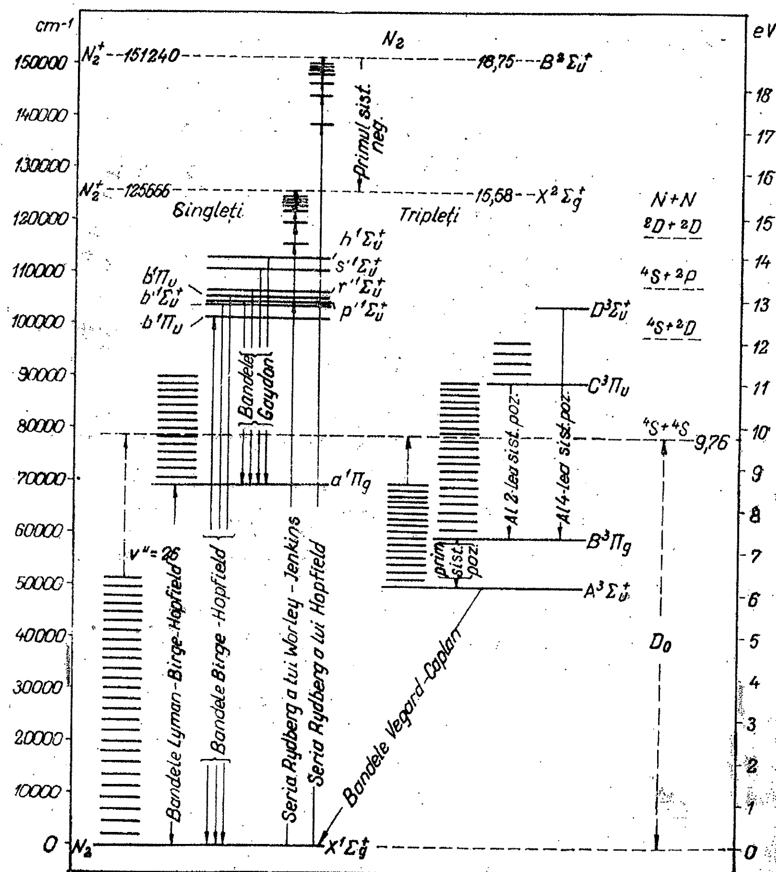


Fig. 25.20. — Schema nivelelor moleculei N_2.

luminescenței proprii a păturilor atmosferice superioare; în această luminescență se observă de asemenea sistemul de bande al N_2 Vegard-Kaplan.

Un alt exemplu important de spectru electronic aparținînd unei molecule formate din doi atomi identici îl oferă spectrul electronic al mole-

culei de oxigen O_2, pentru care în figura 25.21 sînt prezentate curbele de energie potențială pentru cele mai importante stări electronice. Spre deosebire de majoritatea altor molecule biatomice stabile cu număr par de electroni, starea fundamentală a acestei molecule nu este o stare de singleți,

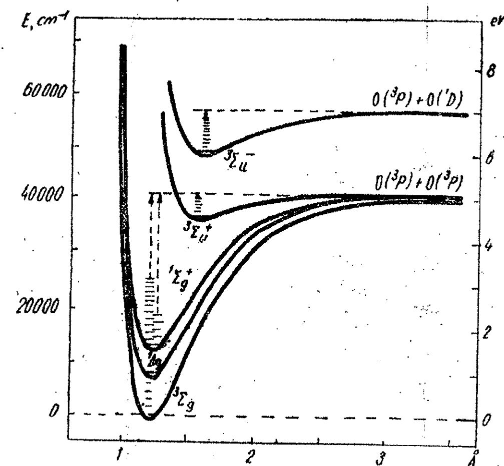


Fig. 25.21. — Curbele de energie potențială pentru molecula O_2.

ci una de tripleți $^3\Sigma_g^-$; aceasta condiționează paramagnetismul oxigenului gazos, legat de momentul de spin $S = 1$.

În afară de sistemele de bande atmosferice interzise ($^1\Delta_g - {}^3\Sigma_g^-$, $^1\Sigma_g^+ - {}^3\Sigma_g^-$), care condiționează absorbția slabă a spectrului solar în atmosfera terestră și a sistemului de bande Herzberg ($^3\Sigma_u^+ - {}^3\Sigma_g^-$), există sistemul de bande Schumann-Runge ($^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$), care condiționează absorbția intensă a oxigenului în domeniul 1 925—1 760 Å; prin această absorbție se explică limita de transmisie a aerului pentru radiațiile ultraviolete, situată în preajma lui 1 850 Å; menționăm că dincolo de 1 760 Å are loc o absorbție continuă (vezi mai jos, p. 932).

Pentru molecula O_2^+ sînt caracteristice primul și al doilea sistem negativ de bande ($^4\Pi_u - {}^4\Pi_g$ și, respectiv, $^2\Pi_u - {}^2\Pi_g$).

Structura de rotație a bandelor moleculelor de azot și oxigen este în acord cu clasificarea tipurilor de tranziție electronice, expusă în § 25.5.

Un reușit exemplu de bande $^3\Sigma - {}^3\Sigma$ îl oferă bandele Schumann-Runge ale moleculei O_2 ($^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$), formate din ramurile R și P, în care fiecare linie este triplă ($S = 1$ $J = R$, $R \pm 1$). În același timp, ca urmare a egalității cu zero a momentului nucleului de oxigen, lipsesc toate liniile cu numere cuantice de rotație R'' pare (vezi § 19.9, p. 679; în conformi-

tate cu (24.11), starea fundamentală $^3\Sigma_g^-$ este antisimetrică în raport cu permutarea nucleelor, funcția totală $\psi = \psi_{nucl}\psi_{rot}\psi_{vibr}\psi_{el}$ trebuie să fie simetrică, prin urmare, dacă ψ_{el} este antisimetrică și ψ_{rot} este antisimetrică, $R'' = 1, 3, 5, \ldots$).

Scheme ale nivelelor și tranzițiilor asemănătoare cu schemele corespunzătoare pentru moleculele N_2 și O_2^+ prezintă moleculele izoelectronice

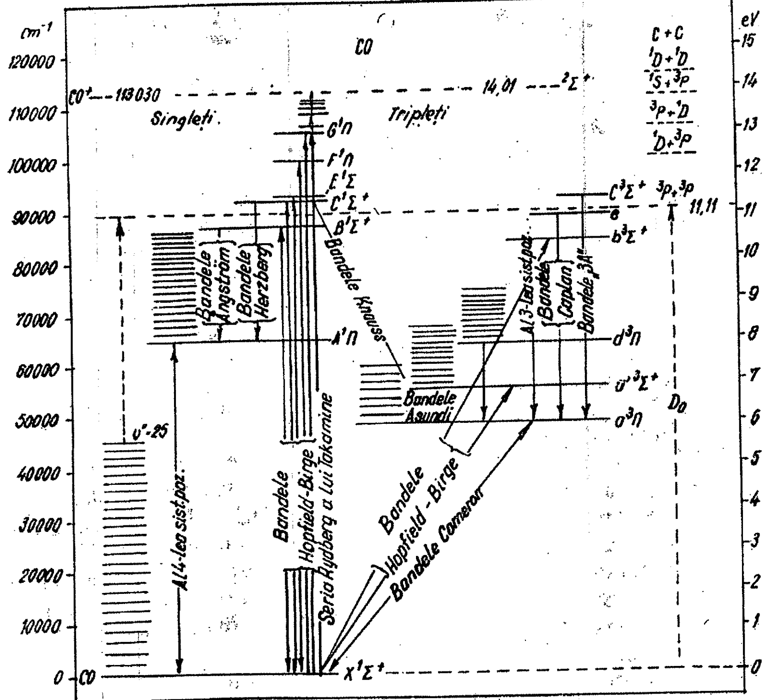


Fig. 25.22. — Schema nivelelor moleculei CO.

cu acestea CO și NO (vezi p. 892). În figurile 25.22 și 25.23 sînt arătate principalele nivele și tranziții pentru moleculele CO și NO.

Un exemplu tipic de spectru electronic al unei molecule formate de doi atomi cu mase mult diferite îl oferă spectrul moleculei de hidrură de calciu, CaH. În figura 25.24 sînt prezentate curbele de energie potențială pentru starea fundamentală de dubleți $X^2\Sigma^+$ și pentru o serie de stări de dubleți excitate ale acestei molecule.

Spectre electronice caracteristice prezintă radicalii CH, NH și OH (vezi sfîrșitul § 24.9, p. 896). În particular, pentru radicalul OH există sistemul de bande din domeniul ultraviolet al spectrului corespunzător

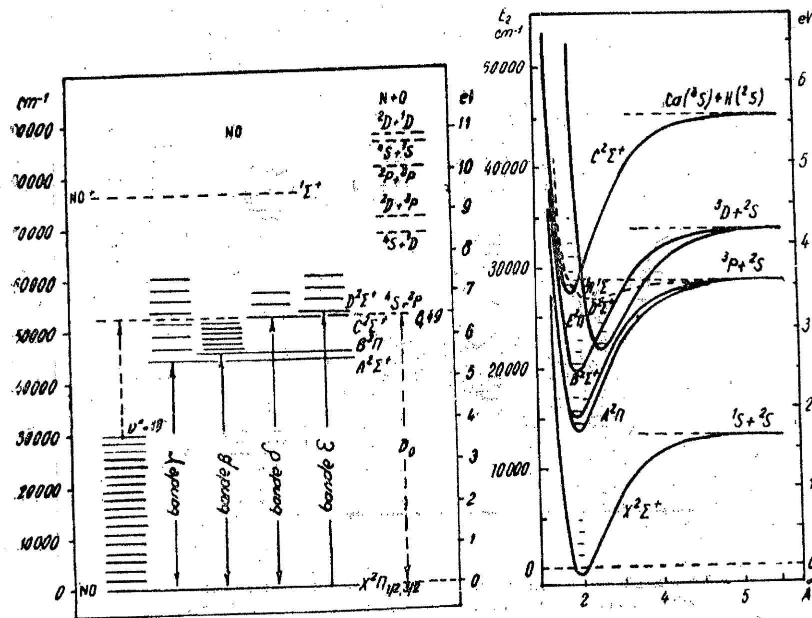


Fig. 25.23. — Schema nivelelor moleculei NO.

Fig. 25.24. — Curbele de energie potențială pentru molecula CaH.

tranziției $^2\Sigma^+ - {}^2\Pi$, sistem care constituie un exemplu tipic de tranziție $^2\Sigma - {}^2\Pi$.

§ 25.7. SPECTRELE CONTINUE DE ABSORBȚIE ȘI EMISIE ALE MOLECULELOR BIATOMICE

Pînă în prezent am analizat spectrele discrete ale moleculelor biatomice. În afară de spectrele discrete, moleculele prezintă și spectre continue, atît în absorbție, cît și în emisie. Acestea apar cu ocazia tranzițiilor între două stări, dintre care cel puțin una corespunde unei succesiuni continue de valori a energiei, adică unui spectru energetic continuu — continuului. Spre deosebire de cazul atomilor pentru care spectrul energetic continuu este adiacent numai limitelor de ionizare (vezi, de exemplu, fig. 10.11,

59 — c. 168

p. 351), în cazul moleculelor continuurile sînt adiacente nu numai la limitele de ionizare, ci şi la limitele de disociere (ceea ce este deosebit de important). În acelaşi timp, ele pot fi legate atît de curbele de atracţie, cît şi de curbele de repulsie. În ultimul caz, unei curbe date îi corespunde numai un spectru energetic continuu, în timp ce unei curbe de atracţie îi corespunde un spectru energetic discret, situat mai jos de limita de disociere şi un spectru energetic continuu, situat mai sus de limita de disociere. Faptul acesta este ilustrat de figura 25.25 *a*. Mai sus de ambele limite de disociere, corespunzătoare stărilor electronice inferioară şi superioară, există continuuri adiacente, corespunzătoare curbelor de atracţie şi curbelor de repulsie; pentru fiecare stare electronică sînt date cîte două curbe şi, în mod corespunzător cîte două continuuri. În figura 25.25 *b* acelaşi fapt este ilustrat utilizîndu-se schema nivelelor.

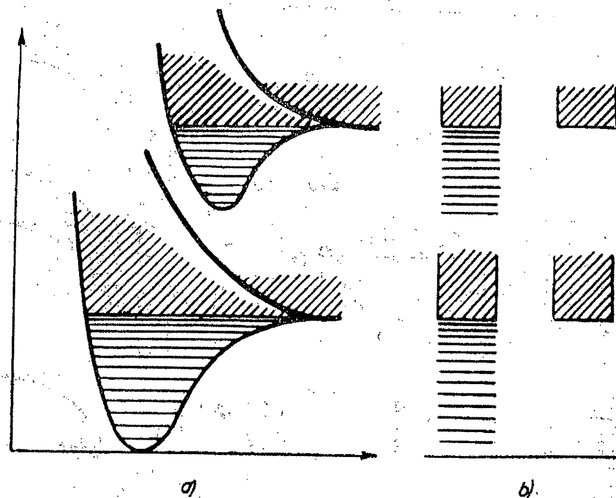


Fig. 25.25. — Continuum-urile pentru stări stabile şi nestabile: *a* — pe diagrama curbelor potenţiale; *b* — pe diagrama nivelelor de energie.

Spectrele continue, legate de continuurile discutate, se pot obţine cu ocazia tranziţiilor dintre nivelele discrete inferioare şi cele continue superioare, între nivelele continue inferioare şi cele discrete superioare, amîndouă aceste cazuri corespunzînd unor tranziţii liber-legate. Spectrele continue apar de asemenea cu ocazia tranziţiilor dintre nivelele continue inferioare şi cele continue superioare, acest din urmă caz corespunzînd tranziţiilor liber-libere. Este important faptul că distribuţia intensităţilor în spectrele continue, ca şi în cele discrete, este determinată de principiul lui Frank şi Condon (vezi mai sus, § 25.2, p. 901), adică cele mai probabile

sînt tranziţiile care se reprezintă prin linii verticale care unesc curbele potenţiale ale stărilor ce se combină; menţionăm de asemenea că regulile de selecţie pentru tranziţiile dintre stări electronice diferite rămîn valabile şi în cazurile analizate.

Nu ne vom opri asupra tuturor posibilităţilor de apariţie ale spectrelor continue şi ne vom limita numai la caracterizarea cazurilor celor mai importante *.

În cazul absorbţiei de pe nivelul electronic de vibraţie fundamental se obţin o serie de bande (seria transversală Deslandres, vezi § 25.1, p. 900) care converg spre limita de disociere a stării electronice superioare, cu un spectru continuu, adiacent la această limită (vezi schema din fig. 25.26) şi corespunzător *fotodisocierii*. De observat că, de regulă, cel puţin unul dintre atomii obţinuţi prin fotodisociere este excitat.

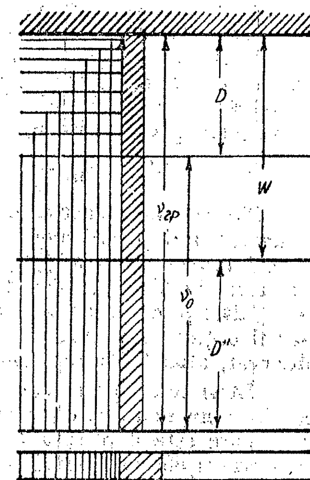


Fig. 25.26. — Îndesirea bandelor spre limita de disociere.

Spectrele continue de absorbţie, legate de fotodisociere, se observă destul de bine, în particular, în cazul moleculelor halogenilor; folosind exemplul moleculei J_2, asemenea spectre au fost interpretate pentru prima oară de către Frank în 1925 [193]. Disocierea moleculelor halogenilor de tipul X_2 are loc cu obţinerea unui atom normal în starea $np^5\,{}^2P_{3/2}$ şi a unui atom excitat în starea $np^5\,{}^2P_{1/2}$ (vezi cap. 11, p. 371).

Determinarea din experienţă a poziţiei ν_{lim} a limitei de convergere a bandelor, adică a limitei de disociere, are o importanţă substanţială. După poziţia acestei limite putem determina cu precizie remarcabilă energiile de disociere. Dacă notăm cu ν_0 energia excitării electronice şi cu D' energia de disociere a stării electronice excitate, atunci (vezi fig. 25.26)

$$\nu_{\mathrm{lim}} = \nu_0 + D', \tag{25.41}$$

şi, cunoscînd ν_0, putem găsi D'. Pe de altă parte, ν_{lim} se poate reprezenta sub forma

$$\nu_{\mathrm{lim}} = D'' + W, \tag{25.42}$$

unde D'' este energia de disociere a stării electronice fundamentale, iar W energia de excitare a produselor de disociere. În felul acesta, dacă W se cunoaşte, atunci, cunoscînd ν_{lim}, se poate determina energia de disociere

* O tratare amănunţită a spectrelor continue, atît atomice, cît şi moleculare, se poate găsi în monografia şi articolul de ansamblu al lui Finkelnburg [93], vezi de asemenea monografia lui Herzberg [46].

a moleculei în starea electronică fundamentală, lucru deosebit de important.

Drept exemplu poate servi convergerea sistemului de bande Schumann-Runge $^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ (vezi p. 927), în cazul moleculei O_2, spre limita de disociere 1 759 Å, ceea ce corespunde la 7,05 eV. Molecula aflată în starea excitată $^3\Sigma_u^-$ se disociază, dînd un atom O în starea neexcitată ^3P și un atom O în starea excitată ^1D, în timp ce molecula aflată în starea fundamentală de tripleți $^3\Sigma_g^-$ se disociază în doi atomi neexcitați, aflați în stările ^3P. În felul acesta, energia de excitare $W = E(^1D) - E(^3P) = 15\,868 \text{ cm}^{-1} = 1{,}97$ eV (vezi tabela 11.4, p. 366). În conformitate cu (25.42), energia de disociere a moleculei O_2 este

$$D'' = \nu_{lim} - W = 7{,}05 \text{ eV} - 1{,}97 \text{eV} = 5{,}08 \text{ eV}. \quad (25.43)$$

Trebuie menționat că în cazul de față stările atomilor care iau naștere ca urmare a disocierii moleculei aflate în starea excitată $^3\Sigma_u^-$ se determină perfect univoc: starea $^3\Sigma_u^-$ poate rezulta numai din stările ^3P și ^1D sau din stările ^3P și ^1S (din doi atomi aflați în stările ^3P ea nu poate lua naștere, vezi § 24.3 p. 866), iar în ultimul caz $W = 4{,}19$ eV și energia de disociere s-ar fi obținut mai mică decît energia celui mai înalt nivel de vibrație observat, aflat în starea fundamentală, fapt de altfel imposibil.

În virtutea principiului lui Frank și Condon, limita de convergere a bandelor nu poate fi observată dacă curba potențială a stării electronice superioare este deplasată față de curba stării electronice inferioare, așa încît tranzițiile corespunzătoare limitei de disociere să fie puțin probabile, așa cum rezultă din figura 25.27. În cazul de față se observă un spectru continuu, cu un maxim de absorbție situat la frecvențe $\nu \approx \nu_{lim}$.

În figura 25.27 este arătat aspectul funcțiilor de undă de vibrație pentru starea discretă inferioară și pentru stările continue superioare. În ultimul caz, funcțiile de undă ale spectrului energetic continuu pot fi reprezentate aproximativ cu ajutorul funcțiilor Airy, studiate în amănunt de către Fok (vezi [299]), de asemenea [55], vol. 1, p. 571). Pătratul integralei de suprapunere (vezi 25.2) este maxim în cazul tranzițiilor corespunzătoare distanței neschimbate dintre nuclee. Figura 25.27 corespunde cazului moleculei Cl_2 [332].

Sînt posibile și spectre continue de absorbție care iau naștere cu ocazia tranziției de pe nivelul electronic fundamental pe nivelele continue, corespunzătoare curbei de repulsie pentru starea electronică superioară nestabilă (fig. 25.28). Distribuția intensităților în spectrul continuu corespunde și în acest caz principiului lui Frank și Condon.

Procesele inverse absorbției, cu ocazia tranzițiilor de pe nivelele inferioare discrete pe cele superioare continue, sînt procesele de emisie care însoțesc tranzițiile de pe nivelele superioare continue pe nivelele inferioare discrete. Acestea sînt procesele de formare a moleculei stabile cu ocazia ciocnirii duble însoțite de emisia fotonului — recombinare radiativă. Asemenea procese, deși sînt posibile, sînt foarte puțin probabile, deoarece emisia trebuie să aibă loc în timpul ciocnirii (de exemplu, în cazul fig. 25.28, în timul apropierii atomilor ce se ciocnesc pînă la o distanță $\rho \approx \rho$), a cărui

durată în condiții obișnuite este de ordinul 10^{-13} s și este foarte mică în comparație cu timpul de viață al stărilor excitate, avînd ordinul de mărime 10^{-8} s. Mult mai probabilă, mai ales la presiuni apreciabile, este recombinarea atomilor neradiativă, proces ce are loc cu ocazia ciocnirilor triple *.

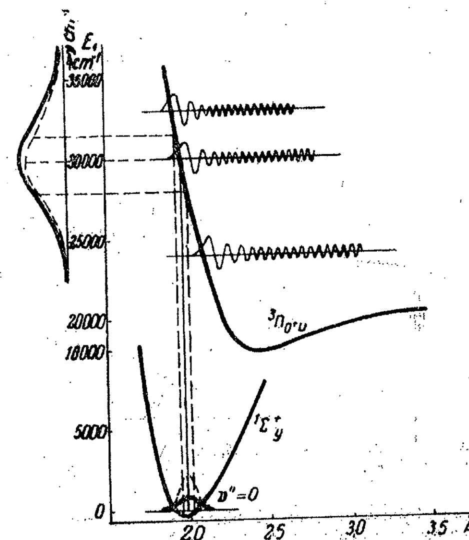


Fig. 25.27. — Absorbția continuă în cazul deplasării curbelor potențiale.

Spectre de emisie continue intense se pot obține cu ocazia tranzițiilor de pe nivelele superioare discrete pe nivelele inferioare continue. Cel mai important caz de spectru continuu de acest gen îl constituie spectrul de emisie al moleculei de hidrogen, care ia naștere cu ocazia tranziției de tripleți din starea electronică superioară stabilă $^3\Sigma_g^+$ în starea electronică inferioară nestabilă $^3\Sigma_u^+$, așa cum se arată în figura 25.29.

În cazul de față, curba de repulsie a stării electronice inferioare are un mers destul de abrupt și, în conformitate cu principiul lui Franck și Condon, se constată a fi intense (cu ocazia excitării unei serii de nivele de vibrație ale stării electronice superioare) tranzițiile dintr-o gamă largă de frecvențe, corespunzătoare lungimilor de undă cuprinse între 5 000 și 1 600 Å. Cu ocazia emisiei fotonului în această gamă de frecvențe, molecula

* În cazul iodului, spectrul continuu obținut cu ocazia recombinării atomilor J a putut fi observat în 1929 de către Kondratiev și Leipunski [331].

de hidrogen excitată se disociază și atomii de hidrogen neexcitați ce se obțin se mișcă cu o energie cinetică aproximativ egală cu $U(\rho)$ (pentru o tranziție corespunzătoare distanței ρ dintre nuclee).

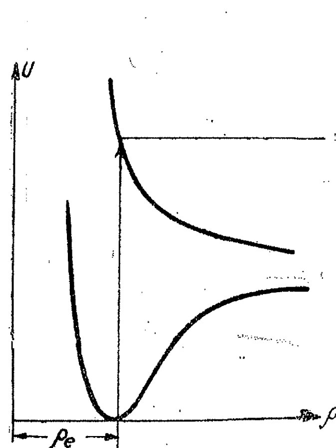


Fig. 25.28. — Tranziția pe curba de repulsie în cazul absorbției.

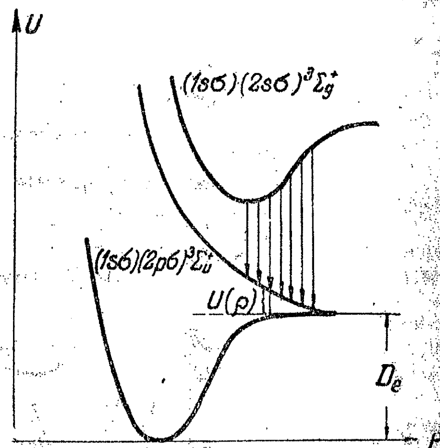


Fig. 25.29. — Schema de apariție a spectrului continuu la molecula de hidrogen.

Spectrul continuu, obținut în tuburi de hidrogen de construcție specială, se utilizează pe scară largă pentru cercetarea spectrelor de absorbție în domeniul ultraviolet. Totuși, intensitatea lui într-un tub de hidrogen este insuficientă pentru o înregistrare rapidă a spectrelor de absorbție. De aceea în momentul de față este de mare actualitate problema creării unor izvoare intense de fond continuu în domeniul ultraviolet. Drept asemenea izvor poate servi o descărcare condensată printr-un capilar [333] sau un orificiu mic [334].

§ 25.8. PERTURBĂRILE ȘI PREDISOCIEREA ÎN SPECTRELE MOLECULELOR BIATOMICE

Pentru molecule este caracteristică existența unei serii de succesiuni independente de nivele, dispuse în aceeași domenii de energie. Acestea pot fi succesiuni de nivele electronice de vibrație-rotație discrete apropiate sau succesiuni de nivele continue, aparținînd unor continuuri diferite. De exemplu, în figura 25.30 sînt arătate două succesiuni discrete de nivele moleculare și o succesiune continuă. În cazul îndeplinirii unor anumite condiții, în anumite intervale nivelele diverselor succesiuni nu pot fi considerate independente: ele se influențează reciproc — se perturbă reciproc, fapt care se manifestă în spectre în mod diferit. Se pot observa deplasări de nivelele de energie, modificări ale intensităților liniilor spectrale sau chiar dispariția acestora. Interacțiunile dintre nivele, perturbările lor se

observă și în spectrele atomice, însă în spectrele moleculare luarea lor în considerare este deosebit de importantă, datorită diversității succesiunilor de nivele și așezării apropiate a nivelelor vecine din diverse succesiuni.

Am analizat mai înainte exemple de perturbări în spectrele atomice pentru cazul nivelelor deplasate din spectrele atomice bielectronice (vezi § 10.5, p. 354) și în spectrele de vibrație ale moleculelor complicate (rezonanța Fermi § 23.3, p. 832). Esențială este existența degenerării accidentale riguroase sau aproximative a stărilor care pot interacționa între ele. Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, perturbările constituie rezultatul faptului că practic, nu totdeauna se pornește de la rezolvarea riguroasă, ci de la cea aproximativă a problemei privind nivelele de energie ale unui sistem atomic și se neglijează anumite interacțiuni (de exemplu mișcările electronică și de vibrație din molecule); aceasta dă succesiuni independente de nivele. În cazul luării în considerare a interacțiunilor lăsate inițial deoparte, stările reale se constată a fi altele, fapt care poate fi luat în considerare aproximativ după metoda perturbațiilor, așa cum s-a procedat la tratarea rezonanței Fermi pentru cazul cel mai simplu a două nivele discrete. Formulele deduse cu acest prilej sînt valabile și pentru ori care alt caz de interacțiune pentru două nivele discrete; de felul interacțiunii depinde numai forma energiei de perturbare V.

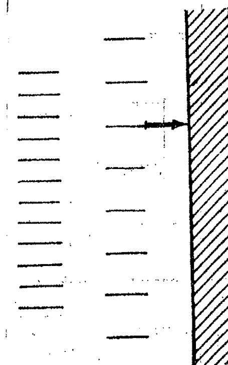


Fig. 25.30. — Perturbările, două cîte două, ale nivelelor de rotație.

Interacțiunile dintre nivele aparținînd anumitor stări electronice și de rotație se supun și anumitor reguli de selecție, care au fost stabilite pentru prima oară de către Kronig [335], [47]. Aceste reguli de selecție sînt următoarele:

1. Pot interacționa nivele cu aceleași valori ale lui J:

$$J_1 = J_2. \tag{25.44}$$

2. Simetria nivelelor în raport cu operațiile de oglindire trebuie să fie aceeași, adică nivelele pozitive interacționează cu cele pozitive, nivelele negative cu cele negative și în cazul nucleelor identice, cele pare cu pare și cele impare cu impare:

$$+ \leftrightarrow +, \quad - \leftrightarrow -; \qquad g \leftrightarrow g, \quad u \leftrightarrow u\,^{*}. \tag{25.45}$$

3. Pentru nivelele care interacționează, numerele cuantice Λ nu trebuie să difere cu mai mult de o unitate:

$$\Lambda_1 = \Lambda_2, \ \Lambda_2 \pm 1. \tag{25.46}$$

4. Multiplicitatea nivelelor în interacțiune trebuie să fie aceeași:

$$S_1 = S_2. \tag{25.47}$$

* De aici, în conformitate cu (24.11), rezultă că nivelele simetrice interacționează cu cele simetrice și cele antisimetrice cu cele antisimetrice, adică interacționează nivelele care se bucură de aceeași simetrie față de permutarea nucleelor.

Această din urmă regulă este valabilă numai în cazul neglijării interacțiunii spin-orbită, iar în cazul moleculelor grele nu se respectă întocmai.

Dacă există două succesiuni discrete de nivele de rotație aparținînd stărilor electronice de vibrație între care interacțiunea este permisă de regulile de selecție (25.45)—(25.47), atunci, în cazul în care nivelele cu același J sînt apropiate, se observă perturbări două cîte două. În figura 25.31 este arătată schematic o asemenea așezare a nivelelor. Ca urmare a interacțiunii dintre fiecare pereche de nivele, unul dintre nivele se deplasează în sus, iar celălalt în jos; se obține, dacă am putea spune astfel, o repulsie a nivelelor apropiate, cu atît mai mare cu cît nivelele în cauză ar fi fost dispuse mai aproape în lipsa interacțiunii. Așezarea inițială a nivelelor este arătată punctat, iar cea finală cu linii pline. În spectrele moleculelor biatomice se observă numeroase exemple de asemenea perturbări, care se manifestă experimental sub forma perturbări așezării corecte a liniilor de rotație în diverse ramuri *.

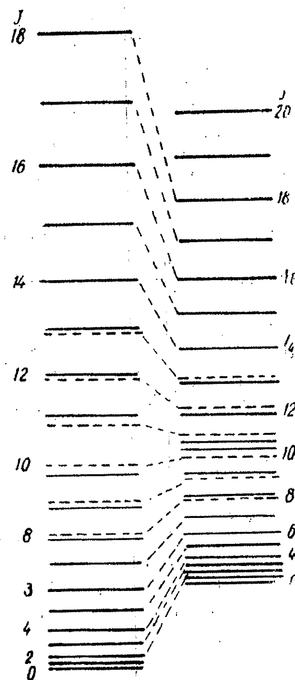


Fig. 25.31. — Diversele succesiuni ale nivelelor de energie.

Tipul cel mai important de perturbări în spectrele moleculelor sînt perturbările care iau naștere în urma interacțiunii între nivelele discrete și cele continue care formează continuuri adiacente la limitele de disociere. Rezultatul unor asemenea perturbări este o tranziție neradiativă din starea discretă în cea continuă, însoțită de disociere (arătată cu săgeată în figura 25.30). Acest fenomen poartă denumirea de predisociere; studiul acesteia este destul de important pentru determinarea schemei nivelelor electronice ale moleculelor și permite, într-o serie de cazuri, să se determine valorile energiei de disociere. Dat fiind că în cazul predisocierii se scurtează timpul de viață al nivelului discret excitat, care coincide ca energie cu nivelul continuu, acest nivel discret se lărgește. În sepctrele de absorbție se observă în mod corespunzător o lărgire a liniilor de rotație și se obțin bande difuze în care structura de rotație dispare total sau parțial. În spectrele de emisie, bandele corespunzătoare sînt mult atenuate sau dispar complet.

* O serie de cazuri de perturbări în spectrele moleculelor a fost analizată în amănunt de către Stepanov [336].

În cazul predisocierii legate de trecerea moleculei dintr-o stare electronică stabilă într-una nestabilă, în afară de regulile de selecție generale (25.44)—(25.47) pentru perturbări este necesar să se țină seama de principiul lui Frank și Condon. Dat fiind că predisocierea reprezintă o tranziție neradiativă pentru curbele potențiale ale stărilor electronice corespunzătoare, la aceeași energie, distanțele dintre nuclee trebuie să fie egale, fapt care are loc în cazul existenței unei intersectări a acestor curbe, așa cum se arată pentru un caz tipic în figura 25.32*. Predisocierea se observă pentru nivele apropiate de punctul de intersecție, și probabilitatea maximă a tranzițiilor, prin urmare și o lărgire maximă se obține pentru nivelele de energie situate la înălțimea punctului de intersecție. Înălțimea Δ a acestui punct deasupra limitei de disociere este cu atît mai mare, cu cît curba de repulsie are un mers mai abrupt. În cazul unui mers suficient de lent al curbei de repulsie, Δ poate fi mic și atunci limita de predisociere este apropiată de limita de disociere.

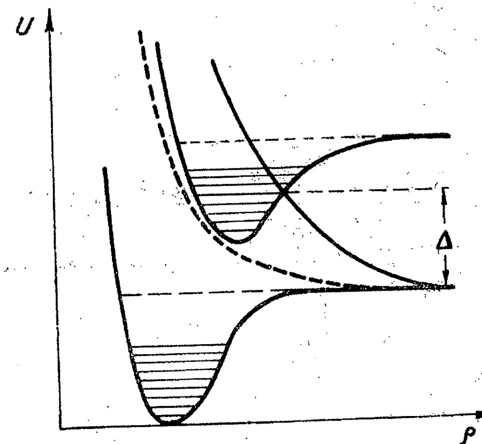


Fig. 25.32. — Schema predisocierii.

Un asemenea caz are loc în particular pentru molecula de azot. În starea electronică $B^3\Pi_g$ (fig. 25.20) se observă o limită de predisociere situată la înălțimea 9,88 eV în raport cu starea fundamentală, valoare care este numai cu 0,12 eV mai mare decît energia de disociere D_{N_2} = 9,76 eV (vezi p. 892).

În afară de predisocierea de tipul descris este posibilă și predisocierea prin rotație, care se realizează datorită tranziției neradiative de pe nivelele

* Este posibil de asemenea și cazul cînd curbele, fără să se intersecteze, trec aproape una de alta, așa cum se întîmplă pentru curba de repulsie reprezentată punctat în figura 25.32

de rotaţie înalte ale unei stări electronice de vibraţie date pe nivelele continue corespunzătoare aceleiaşi stări electronice. În figura 25.33 este arătată schema nivelelor pentru un asemenea caz. De pe nivelele de rotaţie discrete situate deasupra limitei de disociere, este posibilă o tranziţie neradiativă

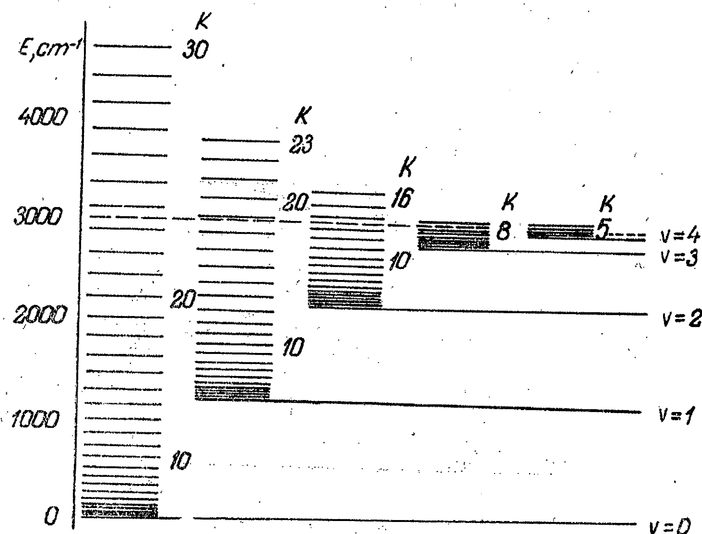


Fig. 25.33. — Predisocierea prin rotaţie.

pe nivelele continue, fapt care reprezintă disocierea prin rotaţie. Figura 25.33 corespunde la o moleculă foarte nestabilă, şi anume hidrură de mercur, HgH, aflată în starea electronică fundamentală, cu o energie de disociere $D_{HgH} = 3\,050\ cm^{-1} = 0{,}378\ eV$ [340].

O tratare mai amănunţită a predisocierii prin rotaţie, cum de altfel şi a diverselor cazuri de disociere, se poate găsi în monografia lui Herzberg [46] (vezi şi [339]). Teoria predisocierii a fost analizată de către Rice [337] şi Stepanov [338].

26

Stările electronice şi legătura chimică în molecule poliatomice

§ 26.1. CARACTERISTICA GENERALĂ A STĂRILOR ELECTRONICE ALE MOLECULELOR POLIATOMICE

Aşa cum am văzut în capitolele 24 şi 25, problema privind stările electronice şi spectrele electronice ale moleculelor lor este destul de complicată chiar pentru moleculele cele mai simple, biatomice. Ea se complică şi mai mult cînd se trece de la moleculele biatomice la cele poliatomice, situaţie în care apar noi regularităţi, manifestate cel mai pregnant pentru moleculele poliatomice neliniare. Moleculele poliatomice liniare prezintă o serie de proprietăţi analoge proprietăţilor moleculelor biatomice şi sînt legate de existenţa unei axe de simetrie de ordin infinit. De aceea, în multe privinţe, acestea din urmă prezintă un caz aparte asemănător cu cazul moleculelor biatomice, însă mai complicat.

Ca urmare a diversităţii structurii moleculelor poliatomice (vezi cap. 18, mai ales § 18.1), stările lor electronice sînt de asemenea destul de diferite. Se observă spectre electronice de tipurile cele mai diferite, începînd cu spectrele cu structură discretă tipică, în cazul moleculelor celor mai simple şi cu o simetrie înaltă, şi terminînd cu spectrele continue, deosebit de caracteristice pentru moleculele poliatomice complicate.

O moleculă poliatomică constă cel puţin din trei nuclee şi dintr-un număr apreciabil de electroni. Stabilitatea stărilor ei electronice este determinată de proprietăţile acestor stări în raport cu aşezarea reciprocă a nucleelor. Pentru rezolvarea problemei privind stabilitatea stărilor electronice ale moleculelor poliatomice — problema legăturii chimice — se utilizează metode aproximative care constituie o generalizare şi o dezvoltare a metodelor de tratare a legăturii chimice pentru molecule biatomice (vezi cap. 24). Spre deosebire de moleculele biatomice, în care există numai o singură legătură chimică, în molecula triatomică stabilă de tip XYZ există două legături X—Y şi X—Z şi numărul legăturilor creşte o dată cu creşterea numărului atomilor. O impotanţă deosebită prezintă problema aşezării reciproce a legăturilor, a cărei soluţie calitativă este dată de teoria valenţei orientate. Paragraful următor (§ 26.2) este consacrat expunerii sumare a acestei teorii, care joacă un rol destul de important în tratarea mai detaliată

a stărilor electronice ale moleculei poliatomice. În paragraful de faţă ne vom ocupa de caracteristicile generale ale stărilor electronice aparţinînd moleculelor poliatomice; vom considera mai întîi molecula poliatomică ca un întreg, iar apoi vom ţine seama de completarea păturilor ei electronice, adică vom face apel la două tratări posibile în studiul stărilor electronice ale moleculei, aşa cum s-a făcut mai înainte în cazul moleculei biatomice.

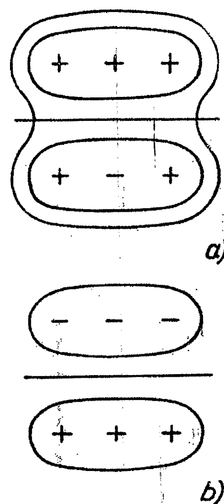


Fig. 26.1. — Funcţiile de undă ale moleculei ce se bucură de un plan de simetrie: *a* — funcţia de undă simetrică; *b* — funcţia de undă antisimetrică.

Stările electronice ale moleculei luate în ansamblu se pot clasifica după proprietăţile lor de simetrie. Pentru o moleculă care se bucură de o anumită simetrie spaţială, adică pentru o moleculă a cărei configuraţie de echilibru aparţine unui anumit grup punctual, stările electronice corespund tipurilor de simetrie posibile pentru grupul dat. Clasificarea după tipurile de simetrie în cazul stărilor electronice este aceeaşi ca şi clasificarea după tipurile de simetrie pentru stările de vibraţie, tratate în capitolul 22. Tabelele prezentate acolo (tabelele 22.1 — 22.11) sînt perfect aplicabile şi la stările electronice ale moleculelor poliatomice care aparţin grupurilor punctuale respective. În cazul grupurilor cu simetrie joasă se obţin numai stări electronice nedegenerate (*A* şi *B*), în cazul grupurilor cu simetrie medie stări nedegenerate şi dublu degenerate (*A*, *B* şi *E*) şi în cazul grupurilor de simetrie înaltă stări nedegenerate, dublu degenerate şi triplu degenerate (*A*, *B*, *E* şi *F*). În raport cu axa de simetrie de ordinul doi dată în raport cu planul de simetrie dat sau cu centrul de simetrie, fiecare stare electronică, ca şi fiecare stare de vibraţie, se bucură de proprietăţi + sau −. În particular, pentru o moleculă care are un centru de simetrie, toate stările electronice se împart în pare (*g*) şi impare (*u*). Pentru moleculele aparţinînd grupurilor D_{nh}, D_n, C_{nv} ş.a.m.d., cu o axă de simetrie preferenţială în raport cu axele orizontale C_2, cu planele verticale σ_v şi cu planul orizontal σ_h, stările electronice se împart în simetrice şi antisimetrice (fapt ce se indică cu ajutorul indicilor 1, 2 şi 1, 2, 3, pentru axele C_2 şi planele σ_v, şi cu semnele prim pentru planul σ_h, vezi p. 791).

Pentru stările electronice aparţinînd diverselor tipuri de simetrie, funcţiile de undă electronice prezintă o simetrie diferită şi se transformă în mod diferit ca urmare a aplicării operaţiilor de simetrie (în conformitate cu diversele reprezentări nereductibile ale grupului punctual corespunzător, căruia îi aparţine molecula, vezi p. 795). Lucrul acesta poate fi ilustrat cu ajutorul funcţiei de undă monoelectronice a unei molecule care are un plan de simetrie. Funcţia de undă are fie aceeaşi valoare şi acelaşi semn în punctele dispuse simetric faţă de plan (fig. 26.1 *a*), şi atunci ea nu se schimbă la o oglindire în acest plan, fiind simetrică, fie aceeaşi valoare, însă un semn opus în punctele respective (fig. 26.1, *b*), şi atunci funcţia în cauză schimbă semnul la oglindire şi este antisimetrică. În ultimul caz, funcţia de undă se anulează în planul de

simetrie, adică planul de simetrie reprezintă un plan nodal. Am tratat un asemenea caz pentru molecula biatomică cu simetria $D_{\infty h}$ (vezi p. 871, fig. 24.5); funcţiile de undă ale stărilor σ_u şi π_g sînt antisimetrice în raport cu planul mediu şi se anulează în acest plan.

Pentru stările electronice nedegenerate, la aplicarea tuturor operaţiilor de simetrie funcţia de undă se transformă identic pînă la semn (dacă este reală) şi pînă la un factor egal în valoare absolută cu unitatea (dacă este complexă), iar pătratul ei (în cazul unei funcţii com-

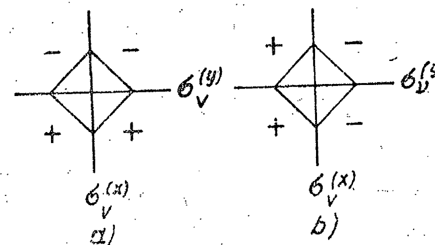


Fig. 26.2. — Funcţiile de undă ale stărilor dublu degenerate în cazul unei molecule cu simetrie pătratică D_{4h}.

plexe *H* pătratul modulului), care determină densitatea electronică, nu variază cu ocazia aplicării operaţiilor de simetrie.

Pentru stările electronice degenerate, funcţiile de undă se transformă într-un mod nereductibil. Aceasta înseamnă că ele nu pot fi alese în aşa fel încît să se transforme identic pînă la un factor. Drept exemplu pot servi funcţiile de undă dublu degenerate aparţinînd tipului de simetrie *E* pentru molecula pătratică cu simetria D_{4h}, formată din patru atomi aşezaţi în vîrfurile unui pătrat (fig. 26.2). Funcţiile de undă, antisimetrice în raport cu planele $\sigma^{(x)}$ şi $\sigma_v^{(y)}$, care pentru ele sînt plane nodale, trec una într-alta cu ocazia rotaţiei C_4 de 90° în jurul unei axe de ordinul patru (perpendiculară pe planul figurii) *.

Pentru moleculele poliatomice liniare, clasificarea stărilor electronice este aceeaşi ca pentru moleculele biatomice, tratată în amănunt în capitolul 24. Cel mai important lucru este faptul că pentru aceste molecule stările electronice se caracterizează prin numărul cuantic Λ, care determină valoarea proiecţiei momentului mecanic orbital total, şi se împart în mod corespunzător în stări nedegenerate cu $\Lambda = 0$ (stări Σ, care pot fi Σ^+ şi Σ^-) şi stări dublu degenerate cu $\Lambda = 1, 2, \ldots$ (stări Π, $\Delta, \ldots$). În cazul existenţei unui centru de simetrie, adică în cazul unor molecule cu simetria $D\infty h$, de exemplu în cazul moleculei CO_2, toate stările se împart în pare şi impare şi obţinem ansamblul de stări posibile (24.5).

Trebuie subliniat că pentru moleculele poliatomice neliniare nu are o anumită valoare bine determinată nici momentul orbital total *L* şi nici proiecţia lui pe o direcţie oarecare, legată de moleculă. Valoarea medie a unei asemenea proiecţii este nulă şi clasificarea stărilor după valorile lui Λ nu mai este posibilă **.

* Aceste funcţii sînt de tipul E_g, adică pare, dacă sînt antisimetrice şi faţă de planul moleculei, şi de tipul E_u, adică impare, dacă sînt simetrice faţă de acest plan. Din punctul de vedere al degenerării nu este însă esenţial dacă ele sînt pare sau impare.

** În cazul existenţei unei axe preferenţiale de ordin finit C_n se poate numai introduce noţiunea de cvasimoment în raport cu această axă (vezi [15], p. 127).

Pentru moleculele poliatomice neliniare care se bucură de una sau mai multe axe de simetrie de ordin finit $n \geqslant 3$, ca și în cazul moleculelor poliatomice liniare, în conformitate cu clasificarea generală sînt posibile în principiu în afară de stările electronice nedegenerate, și stările electronice degenerate. Se poate arăta însă că asemenea stări sînt nestabile. În felul acesta *pentru moleculele poliatomice neliniare sînt posibile numai stări stabile nedegenerate, fiind nestabile.* Această afirmație a fost demonstrată de către Jahn și Teller [344], ea fiind frecvent denumită *teorema lui Jahn și Teller.* Afirmația este legată de faptul că pentru moleculele poliatomice neliniare configurația simetrică a nucleelor, care pentru o stare electronică degenerată este stabilă în raport cu vibrațiile total simetrice, se constată a fi, în general vorbind, nestabilă în raport cu unele vibrații parțial simetrice. Spre deosebire de acest caz, stările degenerate ale moleculelor liniare pot fi stabile. Configurația liniară a nucleelor, stabilă în raport cu vibrațiile total simetrice care au loc de-a lungul axei moleculei, în general vorbind este stabilă și față de vibrațiile parțial simetrice, perpendiculare pe axa moleculei. În felul acesta, nestabilitatea stărilor electronice degenerate reprezintă o particularitate a moleculelor neliniare.

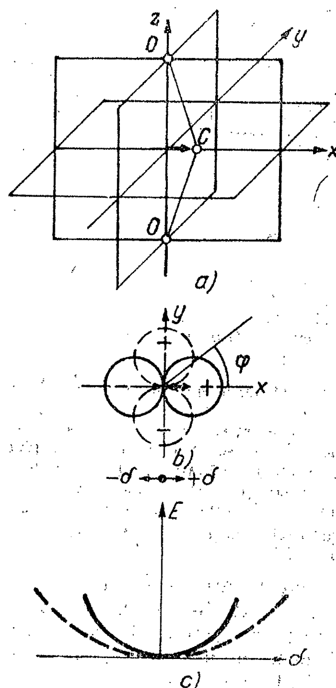


Fig. 26.3. — Stabilitatea vibrațiilor degenerate în cazul unei molecule liniare: *a* — vibrație dublu degenerată; *b* — dependența unghiulară a funcțiilor de undă; *c* — dependența energiei potențiale de deplasarea δ.

Nu vom da demonstrația afirmației făcute*. Demonstrația este bazată pe utilizarea teoriei grupurilor pentru calculul dependenței energiei electronice de deplasările nucleelor (în raport cu configurația simetrică dată).

Ne limităm la tratarea a două exemple care arată în ce constă cauza proprietăților diferite ale stărilor electronice degenerate față de vibrații în cazul moleculelor liniare și în cazul moleculelor neliniare.

Să presupunem că pentru configurația de echilibru a moleculei starea electronică este degenerată și să analizăm influența deplasărilor nucleelor, deplasări care perturbă simetria acestei configurații și conduc la despicarea nivelului electronic inițial degenerat.

Să analizăm mai întîi cazul moleculei liniare CO_2 cu simetria $D_{\infty h}$ în starea electronică dublu degenerată Π cu $\Lambda = 1$. Cu ocazia vibrației de deformație ce are loc în planul xz (fig. 26.3 *a*), simetria moleculei se micșorează și corespunde grupului C_{2v} cu axa de simetrie C_2

* Demonstrația completă se poate găsi în lucrarea lui Jahn și Teller [344], iar ideea respectivă este expusă în cartea lui Landau și Lifșiț ([131], p. 423).

de ordinul doi, care coincide cu axa x. Avem două funcții electronice pentru starea Π, $\psi_0 \cos\varphi$ și $\psi_0 \sin\varphi$ (vezi (21.13, $\Lambda = 1$), a căror dependență de unghiul φ este arătată în fig. 26.3 *b*; prima funcție este simetrică față de planul *OCO* (pozitivă), iar cea de-a doua antisimetrică. Cu ocazia efectuării deplasării δ diferite de zero, energia este diferită pentru stările electronice corespunzătoare, adică nivelul Π, inițial degenerat, se despică în două subnivele, unul pozitiv și altul negativ, iar funcțiile $\psi_0 \cos\varphi$, $\psi_0 \sin\varphi$ sînt funcții corecte ale aproximației de ordin zero. Se obține o dependență a energiei subnivelelor de deplasarea δ, reprezentată în figura 26.3 *c*; din simetria distribuției densității electronice în raport cu planul yz rezultă că cu ocazia inversării semnului deplasării δ energiile ambelor subnivele sînt aceleași și de aceea valoarea $\delta = 0$ corespunde la ambele subnivele minimului energiei electronice (în funcție de δ, adică starea electronică cu ocazia despicării rămîne stabilă*).

Să considerăm acum cazul stării electronice dublu degenerate de tip E a unei molecule neliniare pătratice cu simetria D_{4h} (vezi mai sus, fig. 26.2). Simetria moleculei este perturbată cu ocazia vibrațiilor de tipul B_1, antisimetrice în raport cu axa C_4, reprezentată în figura 26.4; figura 26.4 *a* și *b* diferă de figura 26.4 *c* și *d* prin schimbarea fazei vibrațiilor cu 180°, adică prin inversarea semnului deplasărilor. Pentru prima stare electronică avînd planul nodal $\sigma_v^{(y)}$ (fig. 26.4 *a* și *b*), deplasărilor δ și −δ le corespund, în general, energii diferite, distincte de valoarea corespunzătoare la $\delta = 0$; obținem o anumită dependență a energiei de δ (fig. 26.4 *e*, curba E_1); de remarcat că nu există cauze condiționate de simetrie în baza cărora valorii $\delta = 0$ să-i corespundă un minim. Pentru cea de-a doua stare electronică, avînd planul nodal $\sigma_v^{(x)}$ (fig. 26.4 *b* și *d*), după cum se poate ușor vedea, energia cu ocazia deplasării δ este aceeași ca pentru prima stare electronică, corespunzătoare deplasării −δ și invers; într-adevăr, figura 26.4 *b* diferă de figura 26.4 *c*, iar figura 26.4 *d* de figura 26.4 *a* numai printr-o rotire cu 90°. În figura 26.4 *e* obținem o curbă E_2; curbele E_1 și E_2 se intersectează pentru $\delta = 0$, în conformitate cu faptul că pentru configurația cu simetria D_{4h} stările electronice sînt degenerate, iar energiile lor coincid. Se poate întîmpla ca între valorile deplasărilor δ și −δ energia să prezinte un minim (fig. 26.4 *f*); acest minim are aceeași formă, pentru ambele stări electronice însă nu corespunde la $\delta = 0$, ci unei alte valori, cu alte cuvinte configurația stabilă este o configurație cu o simetrie mai joasă, pentru care stările electronice sînt nedegenerate.

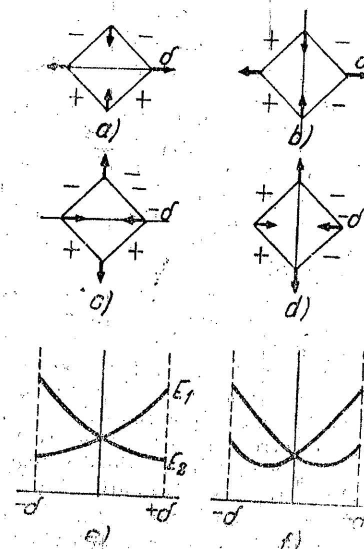


Fig. 26.4. — Instabilitatea stărilor degenerate în cazul unei molecule neliniare: *a* — prima stare în cazul deplasării δ; *b* — a doua stare în cazul deplasării δ; *c* — prima stare în cazul deplasării − δ; *d* — a doua stare în cazul deplasării − δ; *e* — dependența energiei potențiale de deplasare în lipsa unui minim; *f* — dependența energiei potențiale de deplasare în cazul existenței unui minim deplasat.

Exemplul tratat al moleculei cu simetria D_{4h} este tipic pentru moleculele poliatomice neliniare, care aparțin grupurilor punctuale cu simetrie medie și înaltă de ordin finit. Numai în cazul moleculelor liniare simetria configurației de echilibru este astfel încît stările electronice degenerate pot fi stabile.

* În principiu poate avea loc și un maxim, însă, de regulă, configurației celei mai simetrice ($\delta = 0$) îi corespunde tocmai un minim.

Pînă în prezent am analizat proprietățile stărilor electronice ale mole- culelor poliatomice, determinate de simetria lor spațială. Degenerarea despre care s-a vorbit a fost o degenerare orbitală. O importanță deosebită prezintă și caractrizarea stărilor electronice ale moleculelor poliatomice prin multi- plicitatea lor $\varkappa = 2S + 1$, unde S este valoarea numărului cuantic de spin, care determină momentul de spin total. Analog cazului moleculelor biatomice, de regulă, acest moment se păstrează aproximativ și numărul cuantic S are un sens fizic. În principiu, ca și în cazul atomilor, în cazul mo- leculelor cu un număr par de electroni S poate lua valorile $S = 0, 1, \ldots$, iar în cazul moleculelor cu un număr impar de electroni valorile $S = 1/2$, $3/2, \ldots$. Practic însă în primul caz avem, de regulă ,$S = 0$ sau $S = 1$, iar în cel de-al doilea caz $S = 1/2$. Acest lucru poate fi înțeles dacă se pornește de la imaginea păturilor electronice moleculare ale moleculelor poliatomice analog procedurii adoptate în capitolul 24 pentru moculelor biatomice (vezi p. 873).

După simetria lor, diverșii electroni moleculari aparțin tipurilor de metrie determinate de simetria configurației de echilibru, adică la tipurile nedegenerate, dublu degenerate sau triplu degenerate. Dacă se iau în consi- derare cele două orientări posibile ale spinului unui electron aflat într-o stare moleculară dată, caracterizată printr-o anumită distribuție a densității electronice, obținem păturile care se completează cu doi, patru și, respectiv, șase electroni moleculari echivalenți; cele mai tipice sînt păturile ce se obțin pentru tipurile de simetrie nedegenerate și care se completează cu doi electroni echivalenți. Numai aceste pături electronice sînt posibile pentru moleculele poliatomice aparținînd grupurilor de simetrie joasă, adică pentru o bună parte din molecule; numărul moleculelor aparținînd grupurilor de simetrie medie (în particular liniară) și înaltă este relativ mic. Chiar la moleculele biatomice, cele neliniare (adică cu simetria C_s și C_{2v}) se întîlnesc mai frecvent decît cele liniare. Dintre moleculele tetraatomice, numai moleculele de tipul XY_3 (cu simetria C_{3v} sau D_{3h}) și unele mocule liniare nu aparțin grupurilor de simetrie joasă. O dată cu creșterea numărului atomilor, o fracțiune din ce în ce mai mare de molecule începe să se bucure de o simetrie joasă și din ce în ce mai rar se întîlnesc molecule cu o simetrie medie și mai ales înaltă.

Să analizăm mai în amănunt cazul deosebit de important al moleculelor avînd numai pături moleculare completabile cu doi electroni. În cazul mole- culelor chimic stabile care, de regulă, au un număr par de electroni, în starea electronică fundamentală există numai pături completate și spinul total S este nul (fig. 26.5 *a*). Cu ocazia excitării moleculei, unul dintre electroni trece în pătura incompletă și iau naștere doi electroni neechivalenți, fapt care con- duce la valori $S = 0, 1$ (fig. 26.5 *b*). În felul acesta, *starea fundamentală este o stare de singleți, iar stările excitate sînt stări de singleți și de tripleți*. În cazul moleculelor cu un număr impar de electroni, de regulă nestabile, de exemplu în cazul diverșilor radicali, în starea fundamentală există un elec- tron nepereche (fig. 26.5 *d*) și spinul total este egal cu spinul acestui electron, adică $S = 1/2$. Acesta este electronul care se excită cel mai ușor, trecînd în

păturile libere (fig. 26.5*e*) și din nou iau naștere stări cu $S = 1/2$. În felul acesta, *atît starea fundamentală, cît și stările excitate sînt stări de dubleți*.

În principiu, în cazul unui număr impar de electroni este posibilă excitarea unui electron al unei pături complete, proces care conduce la stările cu $S = 1/2, 3/2$ (fig. 26.5 *f*), însă acest caz se realizează destul de rar. Mai rar încă este cazul de excitare (în cazul unui număr par de electroni) a doi electroni din două pături diferite, fapt care conduce la stări cu $S = 0, 1, 2$ (fig. 26.5 *c*).

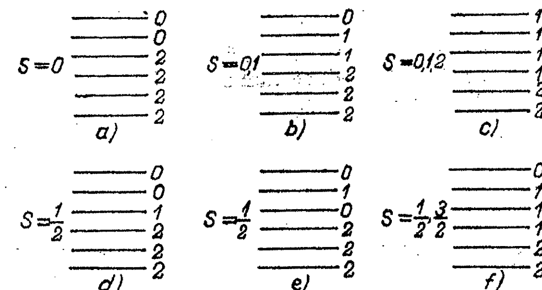


Fig. 26.5. — Completarea păturilor electronice moleculare: *a b, c* — în cazul unui număr par de electroni; *d, e f* — în cazul, unui număr impar de electroni. În dreapta sînt indicate numerele de completare ale păturilor moleculare.

Pentru molecule cu simetrie medie și înaltă, avînd de asemenea pături moleculare completabile cu patru sau șase electroni, în cazul unui număr par de electroni în starea fundamentală pot fi incomplete păturile cu doi și patru electroni (ultima situație pentru păturile completabile cu șase electroni), fapt care conduce la valoarea posibilă $S = 1$, ca și în cazul moleculei biatomice de oxigen O_2, cu starea fundamentală $^3\Sigma_g^-$. Asemenea cazuri sînt însă destul de rare. Rareori întîlnim și spinul cu $S > 1$ pentru stările excitate. În cazul unui număr impar de electroni ca și înainte, de regulă, se obține $S = 1/2$ atît pentru starea fundamentală cît și pentru stările excitate. Analiza diverselor posibilități concrete arată că în general, în majoritatea covîrșitoare a cazurilor, regulile formulate mai sus sînt valabile și pentru moleculele cu simetrie medie și înaltă. În felul acesta, pentru toate moleculele poliatomice S ia de regulă următoarele valori:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{număr par de electroni}: & S = 0 \text{ pentru starea fundamentală,}\\ & S = 0{,}1 \text{ pentru stările excitate,}\\ \text{număr impar de electroni}: & S = 1/2 \text{ pentru toate stările.}\end{array}\right\} \quad (26.1)$$

Datorită existenței spinului, moleculele cu un număr impar de electroni pot fi puse în evidență după metoda rezonanței paramagnetice (vezi § 14.8, p. 486). În momentul de față, această metodă se utilizează pe scară largă pentru cercetarea radicalilor liberi [101], [73].

Să analizăm acum influența degenerării (legată de spin) asupra stabilității stărilor electronice ale moleculelor poliatomice. Pentru $S = 1/2$ există o dublă degenerare, iar pentru $S = 1$ una triplă. Dubla degenerare de spin pentru molecule cu un număr impar de electroni, care se păstrează în conformitate cu teorema lui Kramers în orice cîmp electric (vezi p. 491), nu perturbă nici stabilitatea stărilor electronice. În cazul unei triple degenerări de spin (ca și în cazul unor degenerări de ordin superior pentru $S = 3/2, 2, \ldots$) se constată că stările electronice ale moleculelor cu simetrie medie și înaltă sînt nestabile [345], ca și în cazul degenerării orbitale tratate mai înainte. Totuși, după cum se poate arăta, în lipsa unei degenerări orbitale existența unui spin $S \geqslant 1$ duce numai la o perturbare neînsemnată a simetriei configurației de echilibru.

Avem cazul din figura 26.4, *f*, în care minimul energiei se obține pentru deplasări mici față de poziția inițială de echilibru.

În cazul existenței unei degenerări orbitale, interacțiunea spin-orbită poate duce la o despicare pentru care subnivelul inferior este nedegenerat, iar configurația simetrică corespunzătoare a nucleelor este stabilă [345], [96].

Trebuie menționat că instabilitatea stărilor electronice degenerate ale moleculelor poliatomice neliniare are loc pentru stările electronice ale moleculei luate în ansamblu. Stările electronice ale diverșilor electroni moleculari pot fi degenerate fără ca aceasta să ducă la o instabilitate a moleculei. În particular, în cazul existenței a doi electroni într-o pătură moleculară capabilă să primească patru electroni, starea electronică rezultantă poate fi nedegenerată și, prin urmare, stabilă *.

§ 26.2. BAZELE TEORIEI VALENȚEI ORIENTATE

O particularitate importantă a legăturii chimice în molecule poliatomice, care o deosebește de legătura chimică din molecule biatomice, constă în aceea că într-o moleculă poliatomică există totdeauna atomi legați de alți doi atomi sau chiar cu un număr mai mare de atomi. Astfel, chiar într-o moleculă triatomică de tip XY_2 atît liniară (de exemplu CO_2), cît și neliniară (de exemplu H_2O), atomul central X formează două legături chimice $X-Y^{(1)}$ și $X-Y^{(2)}$ cu doi atomi Y. În molecule mai complicate, atomii pot forma cîte trei (ca, de exemplu, atomul N din NH_3 sau atomii C din C_2H_4), patru (ca atomul C în CH_4 sau C_2H_6) sau mai multe legături (ca atomul U din UF_6).

Destul de importante sînt problemele care privesc numărul legăturilor chimice pe care le poate forma un atom dat și așezarea relativă a acestor legături.

În cazul legăturilor homeopolare (covalente) realizate prin perechi de electroni moleculari, în fiecare pereche participă cîte un electron exterior

* Problema stărilor electronice posibile pentru o configurație moleculară electronică dată va fi discutată în § 26.5.

aparținînd atomului considerat, și numărul total al legăturilor acestui atom cu cei vecini este determinat de valența lui maximă, egală cu numărul electronilor exteriori (de valență). În același timp, ca și în cazul moleculelor biatomice, legăturile duble se realizează prin două perechi de electroni, iar cele triple prin trei. Pentru o anumită legătură — simplă, dublă sau triplă — se păstrează aproximativ și la o moleculă poliatomică clasificarea electronilor după tipuri în conformitate cu valoarea proiecției momentului orbital al electronului λ pe direcția legăturii, în particular își păstrează sensul noțiunea de electroni σ și π ($\lambda = 0$ și $\lambda = 1$). Noțiunea de electroni π are o importanță deosebită pentru moleculele în care o serie de legături se găsesc în același plan.

În particular, numeroase molecule de coloranți care prezintă absorbție în domeniul vizibil al spectrului au electroni π. Acești electroni condiționează apariția unor nivele relativ apropiate, tranzițiile dintre care determină absorbția menționată. Mai tîrziu vom analiza teoria calitativă a unor asemenea nivele electronice π (vezi § 26.4, p. 968).

Starea atomului (care are electroni de valență), în care acesta poate forma legături chimice se numește *stare de valență*. Pentru o stare de valență este caracteristică existența unor electroni *nepereche*, adică a unor electroni ai căror spini nu se compensează între ei. În fiecare stare monoelectronică orbitală se pot găsi, în conformitate cu principiul lui Pauli, doi electroni cu spini opuși ($m = 1/2$, $m = -1/2$, vezi p. 237). Asemenea electroni-*pereche* nu participă la formarea legăturii chimice. Dimpotrivă, fiecare electron exterior nepereche, aparținînd unui atom dat, poate participa la formarea legăturii, formînd împreună electronul exterior, de asemenea nepereche și aparținînd unui alt atom, o pereche electronică de electroni moleculari echivalenți, care formează legătura.

În cazul formării moleculei de azot N_2 cu legătură triplă (vezi § 24.8 p. 894), drept stare de valență pentru fiecare din atomii de azot este starea fundamentală $2p^3\,{}^4S$ și avem astfel trei stări orbitale monoelectronice, p_x, p_y, p_z, cu un singur electron în fiecare dintre ele; aceștia sînt electronii care participă la formarea celor trei perechi electronice care dau o legătură σ și două legături π (vezi fig. 24.13 și tabela 24.4 din § 24.8).

Trebuie subliniat că compensarea spinilor pentru fiecare pereche de electroni este obligatorie numai pentru păturile moleculare care conțin doi electroni echivalenți (cazul păturilor σ) și este în acest caz o consecință a principiului lui Pauli, ca și compensarea spinilor din stările orbitale monoelectronice ale atomului. Pentru păturile moleculare care conțin patru electroni echivalenți (cazul păturilor π și δ), spinii a doi electroni echivalenți s-ar putea să nu se compenseze, situație care are loc, de exemplu, la molecula O_2 cu starea fundamentală ${}^3\Sigma_g^-$ (vezi tabela 24.4).

Problema privind așezarea relativă a legăturilor homeopolare formate de atomul dat poate fi rezolvată pornindu-se de la imaginea distribuției densității electronice pentru starea de valență a atomului dacă se ține seama de faptul că *stabilitatea legăturilor ce se formează este cu atît mai mare cu cît norii electronici ai electronilor atomici corespunzători se suprapun în mai mare măsură* (vezi § 24.6 p. 878 și § 24.7 p. 886). Din punct de vedere energetic, cea mai convenabilă este acea așezare a atomilor la care suprapunerea norilor electronici pentru electronii nepereche ai atomului dat și a norilor elec-

tronici pentru electronii nepereche ai atomilor ce se atașează este maximă. O asemenea așezare a atomilor, corespunzătoare minimului energiei întregului sistem, se realizează în fapt. În felul acesta, imaginea intuitivă a suprapunerii norilor electronici, sau, cum se spune de multe ori, a suprapunerii orbitalilor electronici, permite să se urmărească calitativ așezarea reciprocă

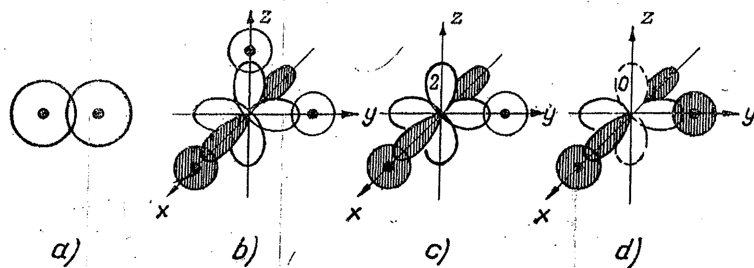


Fig. 26.6. — Formarea legăturilor : *a* — de către un atom cu un electron *s* nepereche ; *b* — de către un atom cu trei electroni *p* nepereche ; *c*, *d* — de către atom cu doi electroni *p* nepereche.

a legăturilor formate de atomi în stări de valență și constituie baza teoriei valenței orientate.

Teoria valenței orientate a fost elaborată de Pauling în 1931 [347] și expusă într-o serie de monografii, în particular în monografia autorului însuși [88], consacrată naturii legăturii chimice, și în monografii de chimie cuantică (vezi, de exemplu, [86] — [87 a]. O bună expunere a teoriei valenței orientate, cum și a unei serii de alte probleme de teorie cuantică a moleculelor, se poate găsi în cartea lui Veselov [82].

Pentru un atom cu un singur electron *s* nepereche, avînd o distribuție simetrică a densității electronice (fig. 26.6 *a* ; vezi și fig. 24.13. *a*, p. 893), formarea legăturii poate avea loc în orice direcție. Întîlnim această situație în cazul formării legăturilor de către atomul de hidrogen cu un electron 1*s* și de atomul de litiu cu un electron exterior 2*s*. În ambele cazuri, drept stare de valență este starea *S*.

Pentru atomul cu trei electroni *p* exteriori nepereche, care au o distribuție axial-simetrică a densității electronice de-a lungul a trei axe perpendiculare între ele (fig. 26.6 *b* ; vezi și fig. 24.13, *b*), suprapunerea maximă a norilor electronici se obține de-a lungul acestor axe, cu alte cuvinte un asemenea atom poate forma trei legături perpendiculare între ele. Drept exemplu poate servi atomul de azot cu trei electroni exteriori 2*p* și cu starea de valență de cuartet ^4S (vezi mai sus p. 947). El poate forma trei legături cu atomii de hidrogen, care, în conformitate cu cele expuse, trebuie să se așeze după niște unghiuri drepte. Ajungem astfel la forma piramidală a moleculei de amoniac NH_3, adică obținem un rezultat calitativ corect.

În realitate, unghiurile din molecula NH_3 sînt mai mari ; ele au valoarea 106°47′ în loc de 90°. Acest fapt se explică în mod firesc prin repulsia atomilor de hidrogen. O asemenea creștere a unghiurilor dintre legături, formate de atomi cu electroni exteriori *p*, are loc și într-o serie de alte cazuri.

Un alt caz de formare a legăturilor de către un atom cu electroni *p* exteriori se realizează în cazul existenței a patru electroni exteriori *p*. În acest caz, una dintre cele trei orbite *p* posibile se completează cu doi electroni și pentru formarea legăturilor rămîn disponibile două orbite (de exemplu p_x și p_y, așa cum se arată în fig. 26.6 *c*) cu doi electroni nepereche. Pentru ilustrarea acestui caz se poate da ca exemplu cazul atomului de oxigen, cu patru electroni exteriori 2*p*, care dau starea de valență de tripleți ^3P. Atomul de oxigen poate forma două legături cu atomii de hidrogen, care formează un unghi drept. Ajungem astfel la forma triunghiulară a moleculei de apă H_2O, adică din nou se obține un rezultat calitativ corect *.

Pînă acum am considerat formarea legăturilor de către un atom fie cu electroni *s* nepereche, fie cu electroni *p* nepereche. Este important de semnalat că pentru electronii *p* există o degenerare : celor trei orbite *p* posibile (p_x, p_y, p_z) le corespunde aceeași energie, ele bucurîndu-se de același proprietăți în ceea ce privește formarea legăturilor. Electronii *s*, avînd același număr cuantic principal *n* ca și electronii *p* (de exemplu electronii 2*s*) sînt legați mai puternic în pătura ns^2 ; acesta este motivul pentru care ei au putut să nu fie luați în considerare în cazurile discutate de formarea legăturilor prin intermediul electronilor 2*p*. Totuși, într-un mare număr de cazuri, în particular în cazul deosebit de important al atomului de carbon cu configurația normală $2s^2$, $2p^2$, ar fi fost incorect să se considere că la formarea legăturilor participă numai electroni de un singur tip. Dacă pentru atomul de carbon aflat în starea fundamentală bivalentă $2s^2\ 2p^2\ ^3P$ se poate explica formarea radicalului CH_2, cu o formă neliniară, datorită celor doi electroni *p* nepereche (vezi fig. 26.6 *d*), pentru explicarea tetravalenței atomului de carbon este necesar să se țină seama de toți cei patru electroni exteriori aflați în stratul bicuantic. Din punct de vedere fizic, aceasta se explică prin aceea că energiile electronilor 2*s* și 2*p* diferă relativ puțin între ele. Diferența energiilor lor este considerabil mai mică decît energia ce se pune în libertate cu ocazia formării legăturilor chimice de către atomul de carbon.

Energia necesară pentru trecerea atomului de carbon din starea bivalentă $2s^2 2p^2\ ^3P$ în starea tetravalentă $2s2p^3\ ^5S$, în care toți cei patru electroni sînt nepereche, reprezintă 4,2 eV (vezi § 11.3, p. 365), iar energia de formare a moleculei de metan CH_4 din atomul C și patru atomi H este 43,5 eV, adică aproximativ de 10 ori mai mare.

Considerînd că electronii în stările *ns* și *np* au aceeași energie, adică considerînd aceste stări ca degenerate între ele, ajungem la stări noi în care distribuția densității electronice poate fi alta, diferită de distribuția densității electronice corespunzătoare electronilor *s* și *p* luați în parte. Această distribuție, corespunzătoare *amestecării* stărilor *s* și *p* sau, cum se mai spune, *hibridizării* lor trebuie aleasă în așa fel încît să ofere o concentrație maximă a

* Și în acest caz unghiul real dintre legături este mai mare decît cel teoretic, și anume are valoarea 104°27′ (vezi p. 634).

densității electronice după anumite direcții, care să favorizeze formarea unor legături chimice cît mai stabile (în conformitate cu criteriul suprapunerii orbitelor electronice).

Pornind de la distribuțiile densității electronice pentru starea s și cele trei stări p reprezentate în figura 26.7 *a*, putem obține noi distribuții ale

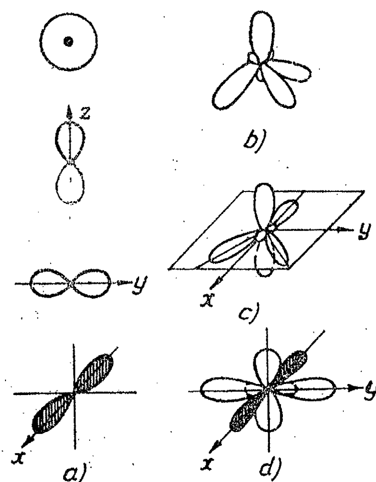


Fig. 26.7. — Distribuția densității electronice pentru stări hibride : *a* — stările inițiale ; *b* — hibridizarea sp^3 ; *c* — hibridizarea sp^2 ; *d* — hibridizarea sp.

densității electronice, cele mai favorabile pentru formarea legăturilor și co- respunzătoare unor stări hibride ; aceste distribuții sînt reprezentate în fi- gura 26.7 *b, c, d*. Combinînd starea s și toate cele trei stări p (hibridizarea sp^3), ajungem la patru stări, avînd concentrații ale densității electronice orientate după patru axe ale tetraedrului (fig. 26.7 *b*). Aceasta duce la o așezare tetra- edrică a legăturilor formate de către atomul de carbon. Combinînd starea s și două stări p (hibridizarea sp^2), obținem trei stări cu o concentrație a den- sității electronice după trei direcții, situate în același plan și formînd între ele unghiuri de 120° ; de-a lungul direcției perpendiculare avem vechea or- bită p (fig. 26.7 *c*) ; hibridizarea are loc în planul xy). În sfîrșit, combinînd starea s și o stare p (hibridizarea sp), aungem la două stări cu o concen- trație a densității electronice în sensuri opuse după una din axe ; după direc- ții perpendiculare avem cele două orbite p de dinainte (fig. 26.7 *d* ; hibri- dizarea sp are loc de-a lungul axei y).

În primul caz (sp^3) avem o așezare spațială a patru legături, în al doi-
lea caz (sp^2) o așezare plană a trei legături și în cel de-al treilea caz (sp) o

așezare liniară a două legături. În mod corespunzător obținem o așezare spațială, plană și liniară a atomilor atașați la atomul considerat.

Menționăm că hibridizarea sp^2 permite să se explice formarea dublelor legături C = C, iar hibridizarea sp formarea a celor triple C ≡ C, așa cum se va analiza în cele ce urmează (vezi § 26.3).

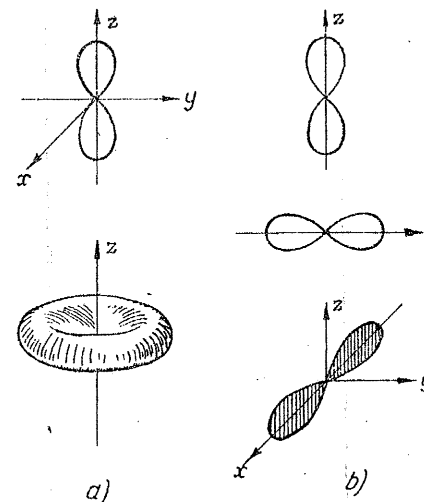


Fig. 26.8. — Distribuția densității electronice : *a* — pentru stările $\psi_{n1,0}$, $\psi_{n1,1}$ și $\psi_{n1,-1}$; *b* — pentru stările $\psi_{p_z} = \psi_{n1,0}$,

$$\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n1,1} + \psi_{n1,-1}) \text{ și } \psi_{p_y} \frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_{n1,1} - \psi_{n1,-1}).$$

Din punct de vedere cuantic, pentru o stare r-degenerată avem r funcții de undă independente (vezi p. 49), care pot fi alese în moduri diferite, formînd combinații liniare ale funcțiilor alese inițial. În cazul existenței perturbării, situația arbitrară existentă în alegerea funcțiilor de undă se elimină. În cazul considerat, drept perturbare se poate considera interacțiunea dintre atomul aflat în starea de valență și atomii înconjurători. Trebuie găsite asemenea combinații liniare ale funcțiilor de undă independente, corespunzătoare stărilor degenerate, care să dea funcții corecte ale aproximației de ordin zero ; asemenea funcții sînt funcțiile de undă monoelectronice ale atomului dat, care se suprapun cel mai mult peste funcțiile de undă monoelectronice ale atomilor ce se atașează. Vom analiza aceste funcții, folosind exemplul electronilor s și p.

Dacă ținem seama numai de tripla degenerare orbitală pentru electronii p, atunci pentru valorile $m_l = 0, \pm 1$ ale proiecției momentului orbital pentru $l = 1$ funcțiile de undă au forma următoare (vezi (6.40) și tab. 6.4) :

$$\left.\begin{aligned} \psi_{n1,0} &= \sqrt{3} f_{n1}(r) \cos\theta, \\ \psi_{n1,1} &= \frac{1}{2} \sqrt{6} f_{n1}(r) \sin\theta \, e^{i\varphi}, \\ \psi_{n1,-1} &= \frac{1}{2} \sqrt{6} f_{n1}(r) \sin\theta \, e^{-i\varphi}. \end{aligned}\right\} \qquad (26.2)$$

Distribuția unghiulară a densității electronice pentru funcțiile (26.2) este determinată de factorii $\cos^2\theta$ și $\sin^2\theta$ și se bucură de o simetrie axială în raport cu axa z (fig. 26.8 *a*). Distribuția densității electronice pentru stările cu $m_l = 1$ și $m_l = -1$ este aceeași. În afara funcției $\psi_z = \psi_{n1,0}$, funcții corecte ale aproximației de ordin zero care să dea o concentrație maximă a densității electronice după anumite direcții sînt și combinațiile liniare ale funcțiilor $\psi_{n1,1}$ și $\psi_{n1,-1}$:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{n1,1} + \psi_{n1,-1}) &= f_{n1}(r)\sin\theta\,\frac{e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}}{2}\sqrt{3} = \sqrt{3}\,f_{n1}(r)\sin\theta\cos\varphi, \\ \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{n1,1} - \psi_{n1,-1}) &= f_{n1}(r)\sin\theta\,\frac{e^{i\varphi}-e^{-i\varphi}}{2i}\sqrt{3} = \sqrt{3}\,f_{n1}(r)\sin\theta\sin\varphi. \end{aligned}\right\} \quad (26.3)$$

Pentru acestea obținem distribuții unghiulare ale densității electronice care se bucură de simetrie axială în raport cu axele x și, respectiv, y și perfect analoge distribuției densității electronice pentru funcția $\psi_{n1,0}$ în raport cu axa z (fig. 26.8 *b*). În cele din urmă ajungem la funcțiile ψ_{p_x}, ψ_{p_y}, ψ_{p_z}:

$$\left.\begin{aligned} \psi_{p_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{n1,1} + \psi_{n1,-1}) = \sqrt{3}\,f_{n1}(r)\sin\theta\cos\varphi, \\ \psi_{p_y} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{n1,1} - \psi_{n1,-1}) = \sqrt{3}\,f_{n1}(r)\sin\theta\sin\varphi, \\ \psi_{p_z} &= \psi_{n1,0} = \sqrt{3}\,f_{n1}(r)\cos\theta, \end{aligned}\right\} \quad (26.4)$$

cărora le corespund distribuții ale densității electronice puse la baza tratării legăturilor formate de electronii p.

În felul acesta am fundamentat aspectul distribuției densității electronice pentru electronii p de care ne-am folosit mai înainte cu ocazia analizării formării legăturilor σ și π în molecule biatomice (§ 24.8, p. 892), cum și în paragraful de față cu ocazia analizei formării a două sau trei legături (care, în virtutea simetriei axiale, sînt legături σ) de către un atom cu electroni de valență p. Observăm astfel că alegerea drept funcții independente ale aproximației de ordin zero a funcțiilor ψ_{p_x}, ψ_{p_y}, ψ_{p_z} corespunde principiului de formare a funcțiilor de undă care să dea o concentrație maximă posibilă a densității electronice după anumite direcții.

Să analizăm acum cazul în care starea s poate fi considerată aproximativ ca degenerată, concomitent cu stările p. Atunci degenerarea orbitală este cvadruplă și în afară de cele trei funcții (26.4) avem și o a patra funcție:

$$\psi_s = \psi_{n0,0} = f_{n0}(r)\,Y_{00}(\theta, \varphi) = f_{n0}(r), \quad (26.5)$$

care nu depinde de variabilele unghiulare ($Y_{00}(\theta, \varphi) = 1$, vezi tabela 6.4, p. 212). Urmează să construim funcțiile corecte ale aproximației de ordin zero ca niște combinații liniare între funcțiile (26.4) și funcția (26.5), care să ofere o concentrație maximă posibilă a densității electronice după anumite direcții. Dacă se iau combinațiile liniare ale tuturor celor patru funcții (hibridizarea sp^3), ceea ce corespunde cazului de interacțiune a atomului considerat cu alți patru atomi (monovalenți), combinațiile liniare corecte sînt de forma [347], [88]

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}), \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}), \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}), \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}). \end{aligned}\right\} \quad (26.6)$$

Acestea corespund la patru stări, avînd o distribuție a densității electronice reprezentată în figura 26.7 *b*. Dacă se iau combinațiile liniare dintre funcția s și două funcții p (hibridizarea sp^2), ceea ce corespunde cazului de interacțiune a atomului considerat cu alți trei atomi (doi monovalenți și unul bivalent), combinațiile liniare corecte sînt de forma

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\psi_{p_x}, \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y}, \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y}. \end{aligned}\right\} \quad (26.7)$$

Acestea corespund figurii 26.7 *c*. În sfîrșit, dacă se iau combinațiile liniare dintre funcția s și o funcție p (hibridizarea sp), ceea ce corespunde cazului de interacțiune a atomului considerat cu alți doi atomi (bivalenți sau unul trivalent și unul monovalent), combinațiile liniare corecte sînt pur și simplu suma și diferența funcțiilor ψ_s și ψ_{p_x}:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{p_x}), \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{p_x}). \end{aligned}\right\} \quad (26.8)$$

Acestea corespund figurii 26.7 *d*.

Am obținut astfel explicarea celor trei cazuri de formare a legăturilor de către atomul tetravalent cu electroni s și p, în particular de către atomul de carbon. Se pot găsi cu ușurință valorile funcțiilor de undă cărora le corespund concentrațiile maxime ale densității electronice după anumite direcții. În cazul funcțiilor (26.6), dacă utilizăm reprezentarea așezării tetraedrice a legăturilor cu ajutorul cubului (vezi fig. 18.23, p. 625), aceste valori maxime se obțin pentru direcțiile care trec prin vîrfurile cubului (fig. 26.9 *a*). Considerînd aproximativ că funcțiile radiale $f_{n1}(r)$ și $f_{n0}(r)$ din (26.4) și (26.5), pentru valori ale distanței r, pentru care suprapunerea funcțiilor electronice este esențială, sînt aceleași și egale cu $f(r)$, putem scrie funcțiile (26.4) și (26.5), trecînd de la coordonate sferice la cele rectangulare, sub forma

$$\left.\begin{aligned} \psi_s &= f(r)\cdot 1, \\ \psi_{p_x} &= \sqrt{3}\,f(r)\,\frac{x}{r}, \\ \psi_{p_y} &= \sqrt{3}\,f(r)\,\frac{y}{r}, \\ \psi_{p_z} &= \sqrt{3}\,f(r)\,\frac{z}{r}. \end{aligned}\right\} \quad (26.9)$$

Prima dintre funcțiile (26.6) este maximă după direcția 1 (situată în octantul x, y, z). Dat fiind că pentru această direcție $\frac{x}{r} = \frac{y}{r} = \frac{z}{r} = \frac{1}{\sqrt{3}}$ *, valoarea ei este

$$\psi_1 = \frac{1}{2}f(r)\left(1 + \sqrt{3}\,\frac{x}{r} + \sqrt{3}\,\frac{y}{r} + \sqrt{3}\,\frac{z}{r}\right) = 2f(r). \quad (26.10)$$

---

* Aceste rapoarte au valoarea $\cos\frac{\alpha}{2}$, unde $\alpha = 109°28'$, adică o valoare corespunzătoare unghiului tetraedric; vezi figura 26.9.

Aceleași valori au și funcțiile ψ_2, ψ_3 și ψ_4 după direcțiile 2, 3, și 4, în timp ce valorile funcțiilor ψ_{p_y}, ψ_{p_y}, ψ_{p_z} după direcțiile x, y, z sînt $\sqrt{3} f(r)$, iar valorile funcției ψ_s după orice direcție sînt pur și simplu $f(r)$.

În mod analog se găsesc valorile maxime 1,991 $f(r)$ pentru funcțiile (26.7) după direcțiile 1, 2 și 3, situate în planul xy și care formează între ele unghiuri de 120° (fig. 26.9 b), de asemenea valorile maxime 1,930 $f(r)$ pentru funcțiile (26.8) după direcțiile 1 și 2 de-a lungul axei x (fig. 26.9 c) *.

Ca urmare, dacă luăm drept unitate valoarea funcției ψ_s, valorile maxime posibile ale funcțiilor de tipul sp^3, sp^2, sp, p și s sînt

$$\left.\begin{matrix} sp^3 & sp^2 & sp & p & s \\ 2 & 1,991 & 1,930 & 1,732 & 1 \end{matrix}\right\}. \qquad (26.11)$$

Dacă considerăm că energia de legătură este proporțională cu produsul părților unghiulare ale funcțiilor de undă monoelectronice corespunzătoare atomilor care formează legătura (fapt confirmat de calcule ale mecanicii cuantice aproximative [348]), atunci tăriile legăturilor sînt ** (dacă luăm tăria legăturii $s - s$ drept unitate)

$$\left.\begin{matrix} sp^3 - sp^3 & sp^2 - sp^2 & sp - sp & p - p & s - p & s - s \\ 4 & 3,982 & 3,725 & 3 & 1,732 & 1 \end{matrix}\right\}. \qquad (26.12)$$

În felul acesta, formarea legăturilor cu participarea orbitalilor hibrizi este convenabilă din punct de vedere energetic.

Menționăm că valoarea $2f(r)$ reprezintă valoarea maximă a funcției ce se obține prin suprapunerea funcției ψ_5 peste una dintre funcțiile ψ_p. Într-adevăr, dacă construim combinația liniară $\psi = a\psi_s + b\psi_{p_x}$, unde coeficienții a și b satisfac condiția de normare $a^2 + b^2 = 1$, de unde $b = \sqrt{1 - a^2}$, atunci funcția

$$\psi = a\psi_s + b\,\psi_{p_x} = f(r)\left[a + \sqrt{3(1 - a^2)}\,\frac{x}{r}\right] \qquad (26.13)$$

este maximă pentru $x = r$ (adică după direcția axei x și pentru a care satisface condiția de maxim $\frac{d\psi}{da} = 0$. Diferențiind expresia $a + \sqrt{3(1 - a^2)}$ în raport cu a și egalînd-o cu zero, obținem $a = 1/2$, de unde

$$\psi = f(r)\left[\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\frac{x}{r}\right], \qquad (26.14)$$

iar valoarea ei maximă posibilă este $f(r)\left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\right) = 2f(r)$.

Fig. 26.9. — Așezarea legăturilor în cazul hibridizării: a — de tip sp^3; b — de tip sp^2; c — de tip sp.

---

* Într-adevăr, pentru $\frac{x}{r} = 1$ pentru funcția ψ_1 din (26.7) avem $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} f(r) \times (1 + \sqrt{6}) = 1,991 f(r)$, iar pentru funcția ψ_1 din (26.7) $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} f(r)\,(1 + \sqrt{3}) = 1,930 f(r)$.

** Pentru aceeași valoare a distanței dintre atomi.

Pînă în prezent am considerat atomul cu electroni exteriori s și p. Dacă în afara acestor electroni atomul are și electroni exteriori d, ceea ce are loc în cazul atomilor mai grei, începînd cu cei din perioada a treia a sistemului de elemente, atunci la formarea legăturilor participă și electronii d. De observat că în acest caz trebuie ținut seama simultan de orbitele s, p și d, și cum numărul orbitelor d posibile este egal cu cinci ($l = 2$, gradul de degenerescență $2l + 1 = 5$), există un mare număr de posibilități pentru formarea stărilor hibride și se obțin diverse cazuri de așezare reciprocă a legăturilor. În particular, pentru configurația electronilor exteriori $d^2\,sp^3$, care dă starea de valență de septupleți ($S = 3$, $2S + 1 = 7$), această așezare a legăturilor se constată a fi octaedrică. În principiu sînt posibile cazurile în care la formarea legăturilor participă și electroni f. Drept criteriu al faptului care dintre orbite trebuie luate în considerare servește apropierea energiilor de legătură ale electronilor exteriori considerați. Stările electronilor care diferă puțin ca energie în comparație cu energiile legăturilor ce se formează trebuie tratate ca degenerate între ele și în mod corespunzător trebuie găsite stările hibride cu o concentrație maximă posibilă a densității electronice după anumite direcții.

Tabela 26.1

Așezarea legăturilor pentru diverse configurații ale electronilor exteriori

Numărul electronilor	Tipul de hibridizare	Așezarea legăturilor
2	sp	liniară
	dp	,,
	p^2	unghiulară
	ds	,,
	d^2	,,
3	sp^2	triunghi plan
	dp^2	,, ,,
	ds^2	,, ,,
	d^3	,, ,,
	p^3	piramidă triunghiulară
	d^2p	,, ,,
4	sp^3	tetraedrică
	d^3s	,,
	d^4	piramidă tetragonală
	d^2p^2	patrulater plan
	dsp^2	,, ,,
6	d^2sp^3	octaedru

Nu vom analiza mai în amănunt formarea legăturilor cu participarea electronilor d și f și vom da numai date privind așezarea legăturilor (tabela 26.1) pentru unele configurații ale electronilor exteriori [86], [85].

În paragraful următor vom analiza mai în amănunt, pe baza reprezentărilor valenței orientate, problema formării legăturilor de către atomii te-

travalenți de carbon, care prezintă o mare importanță pentru chimia organică și este esențială pentru spectroscopia moleculelor organice.

În încheierea acestui paragraf trebuie subliniat că, deși în aplicațiile teoriei valenței orientate un rol esențial îl joacă considerarea formării legăturilor de valență cu ajutorul a doi electroni (cîte unul de la fiecare atom participant), cu toate acestea premizele teoriei permit aplicarea ei cu același succes și la tratarea legăturii chimice după metoda orbitalilor moleculari. Așa cum am mai menționat (vezi p. 886), criteriul suprapunerii norilor electronici, care caracterizează stabilitatea legăturii, este comun pentru metoda orbitalilor moleculari și pentru metoda perechilor electronice. Pornind de la orbitalii hibrizi ai atomilor, putem construi orbitalii moleculari pentru moleculele poliatomice. Din punct de vedere fizic, aceasta este legat de faptul că distribuția densității electronice pentru electronul molecular, care leagă doi atomi, în apropierea celor doi atomi este calitativ aceeași, ca și pentru electronii atomici corespunzători din stările hibride.

Dacă funcțiile de undă ale electronului ψ_A și ψ_B sînt găsite pentru vecinătatea atomilor A și B între care se formează legătura, atunci, urmînd metoda orbitalilor moleculari, se ia funcția de undă (vezi (24.33))

$$\psi = c\,(\psi_A \pm \psi_B) \tag{26.15}$$

și pentru doi electroni moleculari echivalenți avem funcția $c^2\,[\psi_A(1) \pm \psi_B(1)]\,[\psi_A(2) \pm \psi_B(2)]$ (vezi (24.49)). În cazul metodei legăturilor de valență se ia funcția $c\,[\psi_A(1)\,\psi_B(2) \pm \psi_A(2)\,\psi_B(1)]$ (vezi (24.56)) dintr-o dată pentru perechea electronică. În conformitate cu teoria valenței orientate, drept funcții ψ_A și ψ_B trebuie alese funcțiile care dau o suprapunere maximă, în particular pentru atomii de carbon funcțiile hibride de tipul sp, sp^3 sau sp^2 (vezi (26.6) — (26.8)), după cum avem de-a face cu formarea unor legături simple, duble sau triple.

Menționăm că funcția de undă moleculară aproximativă (26.15) diferă puțin de funcțiile ψ_A și ψ_B, în preajma atomilor A și B, iar între atomii A și B este cu atît mai mare în valoare absolută (în cazul electronilor de legătură, adică în cazul aceluiași semn al funcțiilor ψ_A și ψ_B, semnul + din (26.15)), cu cît în această regiune ψ_A și ψ_B sînt mai mari în valoare absolută, adică cu cît acestea se vor suprapune în mai mare măsură.

§ 26.3. FORMAREA LEGĂTURILOR CHIMICE PRIN ATOMII TETRAVALENȚI DE CARBON

Distribuția norului electronic, corespunzătoare la trei tipuri fundamentale de hibridizare pentru electronii s și p, permite să se explice diversele posibilități de formare a legăturilor prin atomul tetravalent de carbon cu atomii vecini.

Primului tip de hibridizare, sp^3, îi corespunde o distribuție tetraedrică a legăturilor simple din combinații organice saturate. În cazul cel mai simplu al moleculei de tipul CH_4, atomul de carbon formează patru legături simple echivalente, corespunzătoare suprapunerii orbitalilor sp^3 ai atomului de carbon cu orbitalii $1s$ ai atomilor de hidrogen (fig. 26.10 a). Aceste legături au o simetrie axială în raport cu direcțiile C—H și sînt legături σ. În raport cu distribuția densității electronice, pentru perechile electronice, direcțiile legăturilor servesc aproximativ drept axe C_∞; simetria riguroasă este simetria C_3. Unghiurile dintre legături sînt riguros egale cu cele tetraedrice.

În mod analog, cele patru legături simple σ echivalente se obțin în cazul moleculelor tetrasubstituite ale metanului de tipul CX_4, de exemplu în cazul moleculei de tetraclorură de carbon CCl_4. Pentru compușii tetrasubstituiți cu halogeni avem o suprapunere între orbitalii sp^3 ai atomului de carbon și orbitalii p ai atomilor de halogeni (fig. 26.10b), deoarece în cazul atomilor

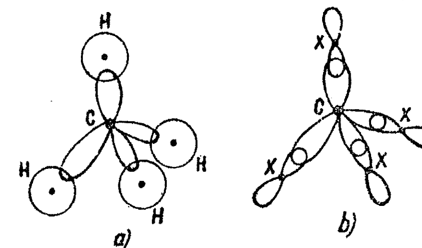


Fig. 26.10. — Formarea legăturilor tetraedrice : a — de tip sp^3 — s ; b — de tip sp^3 — p.

de halogeni, cu pătura electronică exterioară p^5, dintre trei orbite p două sînt ocupate de perechi de electroni, iar cea de-a treia conține un electron nepereche și participă la formarea legăturilor (starea de valență $^2P^0$).

Dacă atomii care înlocuiesc atomii de hidrogen din metan sînt diferiți (compuși substituiți de tipul CH_3X, CH_2X_2, CH_2XY, CHX_3, CHX_2Y, $CHXYZ$, CX_3Y, CX_2Y_2, CX_2YZ, $CXYZU$), cele patru legături simple, deși rămîn legături σ, nu mai sînt echivalente. De regulă însă, așezarea legăturilor nu diferă prea mult de cea tetraedrică, ea deformîndu-se întrucîtva din cauza influenței reciproce dintre legături, iar unghiurile rămîn apropiate de unghiul tetraedric 109°28′. Aceasta se explică prin aceea că rolul principal îl joacă distribuția densității electronice în raport cu atomul de carbon, cea mai convenabilă din punct de vedere energetic, în cazul unor unghiuri egale dintre cele patru legături.

Cu un atom dat de carbon se poate lega printr-o legătură simplă nu numai un atom anumit, dar și un radical R. După cum se știe, este posibilă o mare varietate de combinații ale atomului de carbon cu diverși atomi și radicali, legați de el prin patru legături simple. În acest caz, unghiurile sînt aproximativ tetraedrice și, evident, sînt riguros tetraedrice numai în cazul moleculelor de tipul CR_4, cînd atomul de carbon este legat de patru radicali identici.

Deosebit de importante sînt cazurile de legare a atomului de carbon cu 1, 2, 3 și 4 alți atomi de carbon, adică acele cazuri în care atomul de carbon este primar, secundar, terțiar sau cuaternar. Cele mai simple exemple de molecule de hidrocarburi cu asemenea atomi de carbon le oferă moleculele de etan CH_3CH_3, propan $CH_2(CH_3)_2$, izobutan $CH(CH_3)_3$ și tetrametilmetan $C(CH_3)_4$, a căror structură este arătată în figura 26.11. În toate cazurile avem legături σ C—C și C—H, iar așezarea posibilă a legăturilor formate de atomii

vecini de carbon este așezarea *trans*, ceea ce duce la o simetrie D_{3d} pentru etan, C_{2v} pentru propan, C_{3v} pentru izobutan și T_d pentru tetrametilmetan.

În jurul legăturilor σ simple C—C este posibilă rotația internă, care se explică în mod natural prin simetria axială a acestor legături.

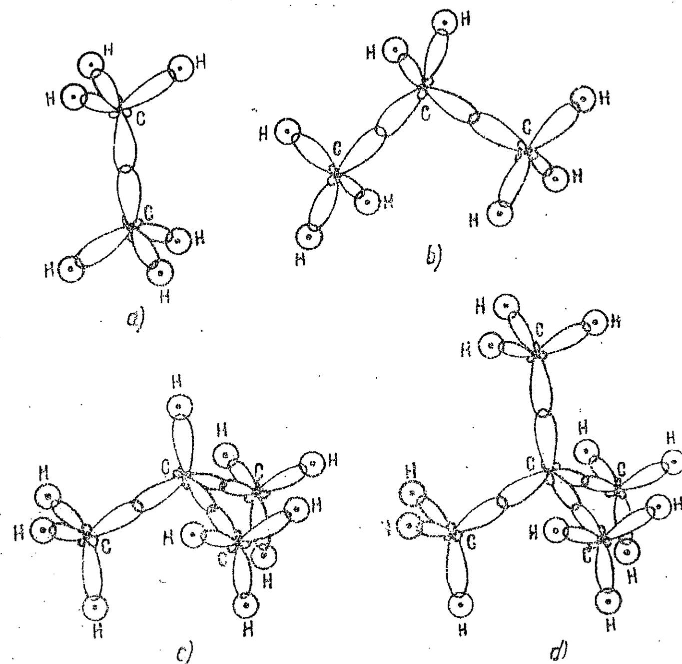


Fig. 26.11. — Legăturile atomului de carbon cu alți atomi de carbon: *a* — atom de carbon primar în etan; *b* — atom de carbon secundar în propan; *c* — atom de carbon terțiar în izobutan; *d* — atom de carbon cuaternar în tetrametilmetan.

În cazul unei simetrii axiale riguroase, cu o axă de ordin infinit, ar fi posibilă rotația liberă. Abaterile de la o asemenea simetrie duc la o rotație frînată, corespunzătoare unui anumit potențial $U(\chi) \neq$ const (vezi p. 602). Existența unei simetrii exacte C_3, ca în cazul moleculei de etan, duce la apariția a trei minime egale ale acestui potențial.

Celui de-al doilea tip de hibridizare, sp^2, îi corespunde o așezare plană a legăturilor (una dublă și două simple), în combinații organice nesaturate care conțin legături duble. În cazul cel mai simplu de hibridizare de acest tip, oferit de molecula de etilenă C_2H_4 (fig. 26.12), legătura dublă se formează pe calea suprapunerii orbitalilor sp^2, ai ambilor atomi de carbon,

ceea ce dă o legătură σ, cum și prin suprapunerea orbitalilor p ai acelorași atomi, fapt care dă o legătură π; drept rezultat se obține o legătură realizată prin două perechi de electroni. În planul moleculei (planul yz), prin atomii de carbon se formează încă cîte două legături σ, C—H, ca urmare a suprapunerii orbitalilor sp^2 ai atomilor de carbon cu orbitalile 1 s ai atomilor de hidrogen. Unghiurile C—C—H sînt aproximativ egale cu 120°, în conformitate cu hibridizarea de tipul sp^2.

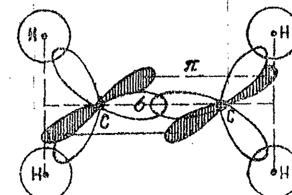
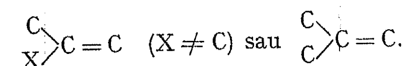


Fig. 26.12. — Formarea legăturii în molecula de etilenă.

Dat fiind că legăturile σ C—H diferă de legătura σ dintre atomii de carbon, care participă la formarea legăturii duble (împreună cu legătura π) și este situată de asemenea în planul moleculei, unghiurile diferă, e drept puțin, de 120°, și anume, în cazul etilenei, unghiul H—C—H este egal cu 119°54′, iar unghiurile C—C—H sînt egale cu 120°3′ (evident că suma a trei unghiuri este egală cu 360°).

În cazul înlocuirii atomilor de H din molecula de etilenă prin alți atomi sau prin radicali, se obțin structuri plane pentru ansamblul de legături >C = C< ; unghiul dintre legăturile formate de atomii C este, ca și înainte, de regulă, apropiat de 120°, fapt determinat de distribuția densității electronice pentru structura plană, distribuția cea mai convenabilă în cazul unor unghiuri egale dintre trei legături.

Ca și pentru legăturile atomului de carbon în cazul hibridizării de tip sp^3, importante sînt cazurile în care atomul de carbon care formează legătura dublă este legat cu încă unul sau doi atomi de carbon prin legături simple, dînd o structură de tipul



Ca și în cazul combinațiilor saturate, legăturile simple C—C sînt niște legături σ și admit rotație internă, în timp ce pentru legăturile duble, care nu au nici pe departe o simetrie axială (din cauza existenței electronilor π), rotația internă este imposibilă *.

Celui de-al treilea tip de hibridizare, sp, îi corespunde o așezare liniară a legăturilor, formate cu participarea a două orbite sp orientate în sensuri diferite. Sînt posibile două cazuri. În primul dintre ele, atomul de carbon formează o legătură triplă cu unul dintre atomi și o legătură simplă cu celălalt, în cel de-al doilea caz două legături duble.

Exemplul cel mai simplu pentru primul caz îl oferă molecula de acetilenă C_2H_2 (fig. 26.13 *a*), în care legătura triplă reprezintă rezultatul suprapunerii orbitalilor sp ai ambilor atomi de carbon, ceea ce dă legătura σ, și a orbitalilor p_x și p_z ai acestor atomi, ceea ce dă două legături π cu plane nodale perpendiculare între ele și care trec prin axa moleculei. După axa

* În locul acesteia avem vibrații neplane obișnuite.

moleculei, atomii de carbon mai formează cîte o legătură σ C—H prin suprapunerea orbitalilor *sp* și a orbitalilor 1*s* ai atomilor de hidrogen. Molecula are o structură liniară și se bucură de simetria $D_{\infty h}$. Sînt posibile de asemenea și înlocuirile atomilor H prin alți atomi sau radicali. Cu acest prilej, structura liniară —C≡C— se păstrează. În cazuri particulare se pot realiza și structuri de tipul C—C≡C—X (X ≠ C) și C—C≡C—C.

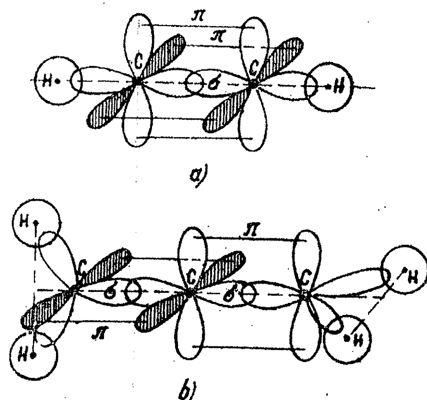


Fig. 26.13. — Formarea legăturii în cazul unei hibridizări de tip *sp* : *a* — în molecula de acetilenă; *b* — în molecula de alenă.

Cel mai simplu exemplu pentru al doilea caz îl oferă molecula de alenă C_3H_4 (fig. 26.13 *b*), în care atomul central de carbon formează două legături duble de-a lungul unei axe prin suprapunerea orbitalilor *sp* ai acestui atom și a orbitalilor sp^2 aparținînd altor doi atomi de carbon, fapt care dă legături σ, și prin suprapunerea orbitalilor p_x și p_z cu orbitalii p_x ai unuia și p_z ai celuilalt dintre atomii extremi de carbon, fapt care dă legături π. Cu acest prilej, planele nodale a două legături π $C^{(1)}$—$C^{(2)}$ și $C^{(2)}$—$C^{(3)}$($C^{(1)}$ și $C^{(3)}$ sînt atomii extremi, $C^{(2)}$ atomul central) sînt perpendiculare între ele. În conformitate cu acest fapt, legăturile C—H, formate pe calea suprapunerii orbitalilor sp^2 ai atomilor $C^{(1)}$ și $C^{(3)}$ și a orbitalilor 1*s* ai atomilor de hidrogen, se găsesc în plane perpendiculare între ele, și de aceea molecula de alenă prezintă o simetrie $D_{2d} = S_{4v}$ (vezi p. 621). În principiu este posibilă înlocuirea atomilor H din alenă cu alți atomi sau radicali.

În afară de formarea prin intermediul atomului de carbon a legăturilor duble și triple cu alți atomi de carbon, în cazul unor hibridizări de tipul sp^2 și *sp* este posibilă și formarea de legături duble și triple cu alți atomi, în particular a legăturii duble >C=O (legătura carbonilică) și a legăturii triple —C≡N (legătura cian). Structura moleculelor celor mai simple care

conțin asemenea legături — molecula de formaldehidă H_2CO și molecula de acid cianhidric HCN — este arătată în figura 26.14. Legătura dublă C=O se formează pe seama suprapunerii orbitalului sp^2 al atomului de carbon cu orbitalul p_y al atomului de oxigen, care dau legătura σ, și a orbitalilor p_x ai atomilor de carbon și oxigen, care dau o legătură π. Legătura triplă C≡N se formează pe seama suprapunerii orbitalului *sp* al atomului de carbon și a orbitalului p_y al atomului de azot, care dau o legătură σ, și a orbitalilor p_x și p_z ai atomilor de carbon și azot, care dau două legături π cu plane nodale perpendiculare. Particularitatea legăturilor >C=O și —C≡N, care le deosebește de legăturile >C=C< și —C≡C—, constă în aceea că atomii O și N nu sînt legați cu alți atomi în afară de atomul C.

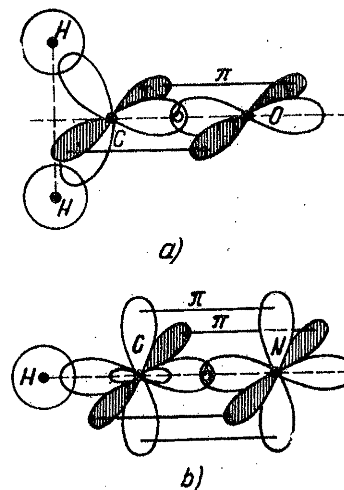


Fig. 26.14. — Formarea legăturilor C = O și C ≡ N : *a* — a legăturii C = O în molecula de formaldehidă; *b* — a legăturii C ≡ N în molecula de acid cianhidric.

Posibilitatea formării de către atomii de carbon a unor legături cu atomi de carbon vecini duce la formarea lanțurilor de carbon, neramificate și ramificate, deschise și închise (sisteme inelare), care conțin legături simple, duble și triple (vezi § 18.1). În cazul unui număr mare de structuri posibile ale moleculelor organice, trebuie să distingem, din punctul de vedere al reprezentărilor cu privire la natura electronică a legăturii chimice, două cazuri diferite.

61 – c. 168

Pentru moleculele stabile cele mai simple și pentru numeroase molecule complicate, printre care și pentru moleculele care conțin numai legături simple σ, o aproximație fizică rezonabilă este imaginea legăturilor realizate prin perechi de *electroni localizați*, concentrați pe aceste legături. Stării fundamentale a moleculei stabile îi corespunde o distribuție bine determinată a perechilor electronice după legături. O asemenea stare poate fi descrisă atît după metoda orbitalilor moleculari, cît și după metoda perechilor electronice. În primul caz, considerăm pentru atomii vecini, legați între ei, păturile electronice σ^2, π^2, π^4, formate din electroni echivalenți σ și π, iar în al doilea caz perechile electronice, corespunzătoare legăturilor σ sau π. În ambele cazuri, electronii se consideră a fi localizați pe legăturile corespunzătoare.

Se poate da o schemă generală de calcul a stărilor fundamentale pentru asemenea molecule după metoda perechilor electronice, metodă în acord cu schema de valență obișnuită din chimie; tocmai de aceea metoda perechilor electronice poartă denumirea de metoda legăturilor de valență. Este important faptul că în această metodă se ține seama chiar de la început de interacțiunea dintre electroni (vezi p. 883).

În schema generală a calculului aproximativ pentru legătura homeopolară din moleculele poliatomice după metoda perechilor electronice [84] – [88], în afară de interacțiunea dintre electronii ce formează perechea se ține seama și de interacțiunea electronilor din perechi diferite. Pentru energia moleculei în „aproximația perechilor perfecte" * se obține o formulă care reprezintă o generalizare a formulei (24.64) pentru starea fundamentală a moleculei de hidrogen (în care se ia $S = 0$, adică se neglijează neortogonalitatea funcțiilor de undă ale electronilor din atomi diferiți, vezi (24.41)). Formula generalizată are forma

$$E = \sum_j E_j + \sum_{ij} K_{ij} + \sum{}' A_{ij} - \frac{1}{2} \sum{}'' A_{ij} - \sum{}''' A_{ij} \qquad (26.16)$$

unde E_j este energia stărilor atomice monoelectronice, K_{ij} este o integrală coulombiană de tip (24.32), iar A_{ij} o integrală de schimb de tipul (24.63) pentru stările atomice monoelectronice date i și j, descrise de funcțiile ψ_i și ψ_j. Sumarea se face după toate stările electronilor de valență ale fiecăruia dintre atomi, de exemplu, în cazul moleculei CH_4, după cele patru stări sp^3 ale atomului C ($i = 1, 2, 3, 4$) și după cele patru stări s ale atomilor H ($i = 5, 6, 7, 8$). Pentru integralele de schimb, suma Σ' se ia după toate perechile de electroni cu spini compensați și care formează legături (pentru CH_4 este vorba de perechile 1–5, 2–6, 3–7, 4–8), suma Σ'' după perechile de electroni care participă la formarea diverselor legături și, în sfîrșit, suma Σ''' după perechile de electroni cu spini paraleli **. Dat fiind că integralele de spin sînt negative, interacțiunile dintre electronii pereche ($\Sigma' A_{ij}$), care joacă un rol principal, micșorează energia, iar celelalte interacțiuni ($\Sigma'' A_{ij}$ și $\Sigma''' A_{ij}$) o fac să crească.

Trebuie menționat că calculele după formula (26.16), în ciuda neglijărilor făcute cu ocazia deducerii ei, duc la rezultate satisfăcătoare pentru molecule în care legăturile se realizează prin perechi de electroni localizați.

Pentru o serie de molecule stabile mai complicate, cum și pentru radicali poliatomici, în particular pentru molecule în care, conform schemei de valențe din chimie, există legături duble conjugate (legături duble separate prin legături simple), ipoteza localizării electronilor pe diverse legături nu mai este suficientă. Pentru asemenea molecule, în conformitate cu această schemă,

* „Approximation of perfect pairing", vezi, de exemplu, [85].
** În cazul în care la atomi mai rămîn electroni exteriori nepereche.

se constată a fi posibile structuri de valență corespunzătoare unor distribuții diferite a perechilor electronice după legături, și starea reală a moleculei nu corespunde unei singure structuri electronice cu electroni localizați pe diverse legături. Corectă din punct de vedere fizic este imaginea *electronilor nelocalizați*, conform căreia diverșii electroni nu participă la formarea unei singure legături, ci a unui ansamblu de legături. Acest lucru contrazice imaginea perechilor electronice, localizate pe anumite legături, însă constituie o generalizare a imaginii orbitalilor moleculari. În afară de orbitalii moleculari, localizați pe diverse legături, este firesc să luăm în considerare și *orbitalii moleculari nelocalizați*, care înglobează un ansamblu de legături.

§ 26.4. ELECTRONII NELOCALIZAȚI ȘI METODELE DE TRATARE A LOR

Un exemplu tipic de moleculă cu electroni nelocalizați îl oferă molecula de benzen, cu structură inelară plană, avînd o simetrie D_{6h} (vezi cap. 18, p. 609), care pledează în favoarea echivalenței tuturor celor șase legături C—C. Folosind acest exemplu, se pot stabili particularitățile de bază ale cazului orbitalilor moleculari nelocalizați. Menționăm că corectitudinea modelului plan al moleculei de benzen cu șase legături echivalente este confirmată de întregul ansamblu al faptelor experimentale și, în particular, cu toată certitudinea, de cercetările privind spectrele de vibrație ale benzenului (vezi § 23.5, p. 848).

Să analizăm molecula de benzen din punctul de vedere al teoriei valenței orientate, pornind de la ipoteza așezării inelare a atomilor de carbon sub forma unui hexagon regulat. În planul inelului (fig. 26.15 *a*), pentru fiecare atom tetravalent de carbon se obține o hibridizare de tipul sp^2, și el formează două legături σ cu atomii vecini de carbon prin suprapunerea orbitalilor sp^2 și o legătură σ cu atomul de hidrogen pe calea suprapunerii orbitalilor sp^2 și $1s$. Pentru fiecare atom de carbon rămîne cîte un orbital p_z orientat după o axă perpendiculară față de planul moleculei (fig. 26.15 *b*); acestei orbite îi corespunde un electron p nepereche, deoarece ceilalți trei electroni exteriori ai atomului de carbon participă la formarea legăturilor σ, pe care le-am considerat ceva mai sus. În total, pentru cei șase atomi de carbon există șase electroni nepereche; pentru aceștia, distribuția densității electronice se caracterizează prin existența unui plan nodal, care coincide cu planul moleculei. Teoria valenței orientate singură nu poate explica în ce fel acești șase electroni participă la formarea legăturii din inelul benzenic, deoarece orbitalile electronici p_z ai fiecărui atom de carbon se suprapun în același mod cu orbitalii electronici a doi atomi vecini de carbon (fig. 26.15 *c*, vedere de sus).

Un răspuns mai firesc la problema pusă se poate da pornind de la punctul de vedere care utilizează orbitalii moleculari. Datorită suprapunerii orbitalilor vecini, toate cele șase orbite atomice p_z formează un sistem unic cu o distribuție inelară a densității electronice: o orbită moleculară nelocali-

zată, care cuprinde întregul inel benzenic. Ca urmare a faptului că planul inelului este un plan nodal, densitatea electronică maximă se obţine deasupra şi dedesubtul planului şi electronul trebuie să se deplaseze relativ uşor de-a lungul inelului, realizînd legături chimice „mobile"* ; tocmai acest fapt face ca imaginea orbitalilor moleculari nelocalizaţi să fie corectă din punct de vedere fizic. O dovadă convingătoare a mobilităţii electronului o constituie diamagnetismul pronunţat al benzenului. Într-un cîmp magnetic ex-

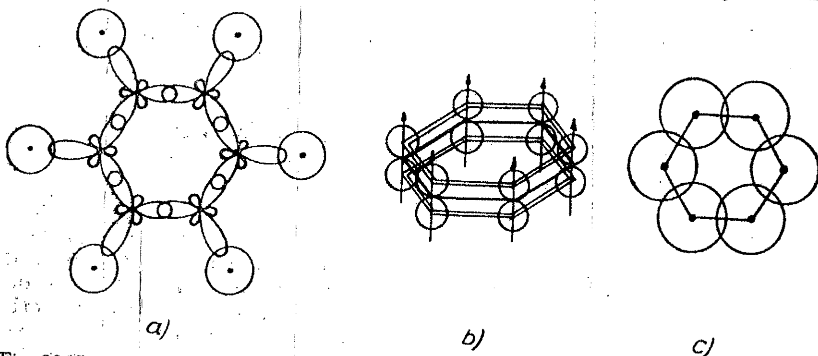


Fig. 26.15. — Formarea legăturilor în molecula de benzen: *a* — formarea legăturilor σ; *b* — formarea legăturilor π (vedere laterală); *c* — formarea legăturilor π (vedere de sus).

terior perpendicular pe planul inelului, electronii de tipul celor consideraţi se mişcă după un inel, dînd naştere unui curent închis şi creînd un moment magnetic suplimentar: momentul diamagnetic, proporţional cu intensitatea cîmpului şi care condiţionează diamagnetismul benzenului.

Din acest punct de vedere, în benzen există şase electroni care ocupă orbitali nelocalizaţi, iar toţi aceşti electroni aparţin inelului în ansamblu. Aflîndu-se între atomii de carbon, electronii îi leagă şi, drept rezultat, se obţine o legătură chimică condiţionată de şase electroni, cu alte cuvinte fiecărei legături echivalente C—C îi revine cîte un electron, fapt care corespunde la o „jumătate" de legătură. În felul acesta, împreună cu perechea de electroni care formează o legătură σ simplă între atomii vecini de carbon, fiecărei legături C—C din benzen îi revin cîte trei electroni de legătură şi, prin urmare, o asemenea legătură poate fi privită ca o legătură trielectronică sau o legătură şi jumătate.

În mod analog se tratează electronii π nelocalizaţi din molecule aromatice mai complicate, care conţin o serie de inele benzenice (naftalina, antracenul ş.a.m.d.), cum şi din combinaţii nesaturate cu lanţuri deschise care conţin legături duble conjugate (de exemplu butadiena, $CH_2=CH-CH=CH_2$). Orbitalii moleculari nelocalizaţi cuprind sistemul de inele benzenice sau lanţul deschis cu legături conjugate; ca urmare a mobilităţii electronilor

* „Mobile bonds", după terminologia engleză.

se realizează un transfer al influenţelor dintr-o parte a moleculei în alta, în particular de-a lungul lanţului polimetinic, în cazul polienelor (fig. 26.16); verigi ale lanţului sînt grupurile —(CH=CH)—.

Există două procedee de bază pentru calculul moleculelor organice nesaturate, procedee care se bazează pe metoda orbitalilor moleculari.

Putem porni de la *orbitalii electronici atomici*, analizînd suprapunerea lor şi găsind orbitalii moleculari nelocalizaţi. Metodele de calcul ale mecanicii

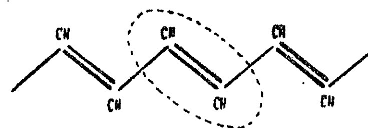


Fig. 26.16. — Catenă cu legături duble şi simple alternative în poliene (lanţ polimetinic).

cuantice corespunzătoare au fost aplicate la benzen de către Hückel [357], ele căpătînd o fructuoasă dezvoltare în ultimul timp sub forma unor variante diferite (vezi articolul de ansamblu al lui Longuet-Higgins [89]), permiţînd obţinerea unei serii de rezultate nu numai pentru stările fundamentale, ci şi pentru cele excitate ale diverselor molecule organice nesaturate, în particular pentru molecula de benzen.

Ţinînd seama de mobilitatea apreciabilă a electronilor π nelocalizaţi, le putem aplica *modelul metalic* al moleculei, care, deşi destul de grosier, este totuşi foarte intuitiv. Acest model este analog modelului electronilor liberi din metal, conform căruia mişcarea lor în metal se consideră că are loc într-un cîmp cu potenţial constant, limitat de graniţele metalului, deci într-o groapă de potenţial. Pentru electronii nelocalizaţi din moleculă putem admite aproximativ că aceştia se găsesc într-o groapă de potenţial ale cărei dimensiuni coincid cu dimensiunile moleculei; se presupune că electronii se pot deplasa liber de-a lungul lanţului carbonic, însă nu se pot deplasa perpendicular pe lanţ, adică, spre deosebire de cazul metalului, putem admite că groapa de potenţial este unidimensională. Pentru molecula de benzen avem de-a face cu o deplasare de-a lungul unui inel închis (vezi mai înainte, p. 963), în cazul unui lanţ deschis (poliene) avem o deplasare de la o extremitate la cealaltă. Pentru modelul gropii de potenţial cu pereţi infinit înalţi, aplicînd un calcul cuantic simplu, se obţin nivelele de energie arătate în figura 26.17 şi care corespund la anumiţi orbitali moleculari; nivelele se situează cu atît mai aproape unul de celălalt, cu cît dimensiunile gropii sînt mai mari; de aceea, în cazul lanţurilor deschise, o dată cu creşterea lungimii lor are loc o apropiere a nivelelor. În cazul moleculelor de dimensiuni nu prea mari, distanţele dintre nivelele vecine sînt de ordinul cîtorva eV. Starea electronică fundamentală a unei molecule cu electroni nelocalizaţi corespunde completării nivelelor celor mai profunde. Dat fiind că fiecare nivel se completează cu doi electroni cu spini orientaţi în sensuri opuse, în cazul unui număr par de electroni N se completează $N/2$ nivele, în cazul unui N

impar $\frac{N-1}{2}$ nivele şi un electron cu spin necompensat se află pe primul nivel liber (vezi fig. 26.5 *d*). Stările excitate corespund trecerii unuia sau a mai multor electroni pe nivele mai înalte. În ciuda caracterului său schematic, modelul metalic al moleculei cu electroni nelocalizaţi, oglindind corect particularităţile caracteristice ale acestor electroni, conduce la rezultate satisfăcătoare şi permite înţelegerea intuitivă a unei serii de proprietăţi ale moleculelor; unele dintre acestea pot fi chiar calculate cu o oarecare aproximaţie, în particular diamagnetismul şi polarizabilitatea.

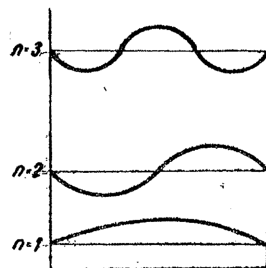


Fig. 26.17. — Groapă de potenţial cu pereţi infinit înalţi.

Este important de semnalat că, în ciuda deosebirii dintre metodele de calcul bazate pe orbitalii electronici atomici şi cele bazate pe modelul metalic, rezultatele principale se obţin foarte apropiate, aşa cum au arătat Ham şi Ruedenberg [356], care au efectuat o comparaţie detaliată între cele două procedee.

În afară de metoda orbitalilor moleculari, cu diversele sale variante, pentru calculul stărilor moleculelor cu electroni nelocalizaţi poate fi utilizată şi metoda *legăturilor de valenţă*, completată prin tratarea aşa-zisei rezonanţe a structurilor de valenţă. Acest procedeu de calcul a fost propus de către Pauling [348] [88] şi se bazează pe o anumită aproximaţie cuantică, corespunzătoare schemei de valenţă din chimie. Interpretarea simplificată şi total incorectă a rezonanţei structurilor de valenţă a fost supusă unei ample critici [83 a], [80], fapt care nu zdruncină însă valabilitatea procedeului de calcul respectiv, pe care îl vom analiza utilizînd drept exemplu molecula de benzen.

În conformitate cu imaginea perechilor electronice, cei şase electroni neperechi p pot forma trei legături π, şi anume în două moduri, aşa cum se arată în figura 26.18 *a*. În felul acesta se obţin două structuri posibile, în care legăturile duble, dintre care fiecare este formată de o pereche de electroni σ şi de o pereche de electroni π, alternează cu legăturile simple, formate numai de o singură pereche de electroni σ. Aceste structuri corespund perfect schemei de valenţă obişnuite şi au fost propuse pentru benzen iniţial de către Kekulé (fig. 26.18 *b*).

Trebuie menţionat că Kekulé a indicat încă în 1865 formula benzenului sub forma unui inel simetric cu şase verigi şi numai ulterior, pentru a satisface schema de valenţă din chimie cu atomul de carbon tetravalent, a propus o structură cu legături duble şi simple alternative [81].

Structurile Kekulé corespund simetriei D_{3h} (axa preferenţială este o axă de simetrie de ordinul trei), mai joasă decît simetria reală a benzenului D_{6h} (cu axa de simetrie preferenţială de ordinul şase). Dacă în molecula de benzen ar exista legături duble şi simple alternative, ea ar fi mult mai puţin stabilă decît în realitate. Se poate însă ajunge la simetria D_{6h} cu şase legături echivalente C—C dacă ne imaginăm structura benzenului nu printr-o singură structură Kekulé, ci prin două suprapuse. În acest caz, structura reală a moleculei de benzen se tratează ca şi cînd ar conţine în egală măsură amîndouă structurile Kekulé. În realitate, structurile Kekulé nu există separat, însă o asemenea metodă de tratare este utilă, deoarece permite punerea în

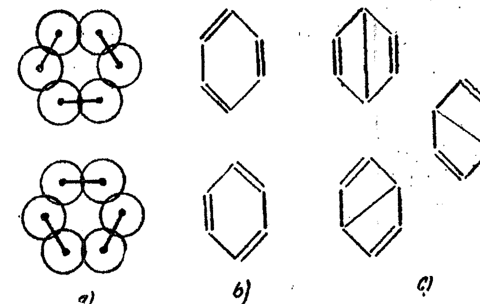


Fig. 26.18. — Tabloul legăturilor duble la benzen: *a* — suprapunerea orbitelor electronilor p, aparţinînd atomilor de carbon; *b* — structurile lui Kekulé; *c* — structurile lui Dewar.

acord a structurii reale a moleculei cu schema de valenţă din chimie, care oglindeşte corect structura combinaţiilor cu perechi electronice localizate. Lipsa localizării electronilor din benzen se obţine ca urmare a suprapunerii celor două structuri Kekulé cu legături realizate prin perechi electronice localizate.

Din punct de vedere cuantic, celor două structuri Kekulé cu perechi electronice localizate le corespund două stări electronice cu aceeaşi energie E_0, cu alte cuvinte în aproximaţia corespunzătoare cînd se tratează trei legături independente π se obţine o dublă degenerare. La luarea în considerare a interacţiunii dintre legături, degenerarea se ridică şi în locul acestor două stări apar două stări noi cu energiile $E_1 < E_0$ şi $E_2 > E_0$. În aceste stări, electronii nu mai sînt localizaţi. Prima dintre ele este mai stabilă şi reprezintă starea fundamentală a benzenului. Făcîndu-se o analogie formală cu rezonanţa a două pendule cu aceleaşi frecvenţe de oscilaţie, se vorbeşte despre o rezonanţă a două structuri cu perechi electronice localizate, denumindu-se energia negativă E_1-E_0 drept energie de rezonanţă. Aceasta este în acord cu terminologia adoptată în mecanica cuantică, conform căreia în cazul coincidenţei energiei a două stări se vorbeşte despre o rezonanţă dintre nivelele de energie. Trebuie avut în vedere însă că suprapunerea structurilor de valenţă nu poate fi tratată ca o rezonanţă reală cu ocazia căreia în sistem are loc un schimb de energie între părţi * şi nu se poate considera că molecu-

* Analog cazului unui sistem format din două pendule în rezonanţă cu aceeaşi frecvenţă a oscilaţiilor; vezi § 21.1, p. 726.

lele există într-adevăr în stări corespunzătoare celor două structuri de valență distincte, în cazul benzenului structurile Kekulé. Tocmai această înțelegere greșită a rezonanței structurilor de valență și a energiilor de rezonanță este eronată.

Rezultatele ce se obțin cu ocazia tratării rezonanței structurilor de valență sînt în general concordante (în ciuda deosebirii dintre metodele de calcul) cu rezultatele metodei orbitalilor moleculari; analiza concordanței respective a fost făcută în lucrările lui Longuet-Higgins, Dewar și Ham [354].

Trebuie subliniat că în spectroscopia moleculelor importanța deosebită a metodelor aproximative de tratare a electronilor π nelocalizați este determinată de faptul că acești electroni, relativ slab legați și oferind nivele de energie dese, condiționează absorbția și emisia în domeniile spectrale vizibil și ultraviolet apropiat; în particular, culoarea combinațiilor organice este legată tocmai de prezența electronilor π nelocalizați (vezi § 27.1, p. 985).

Să analizăm acum formularea cuantică a diverselor metode de calcul ale moleculelor cu electroni nelocalizați.

În cazul efectuării calculului după *metoda orbitalilor moleculari* și pornind de la *stările atomice monoelectronice*, funcția de undă aproximativă ψ pentru electronul molecular nelocalizat se construiește ca o combinație liniară a funcțiilor de undă atomice (vezi (24.33); metoda LCAO MO, vezi p. 883):

$$\psi = \sum_i c_i \psi^{(i)}, \tag{26.17}$$

unde c_i sînt niște coeficienți constanți. Cu ajutorul funcțiilor ψ se rezolvă problema cuantică aproximativă.

În particular, pentru benzen, funcțiile ψ se aleg sub forma

$$\psi = \sum_{i=1}^{6} c_i \psi_{p_z}^{(i)}, \tag{26.18}$$

unde $\psi_{p_z}^{(i)}$ sînt funcțiile de undă ale atomilor de carbon, care se bucură de o simetrie axială în raport cu axa z, perpendiculară pe planul inelului benzenic (vezi (26.4) și fig. 26.15 *b*). Celor șase funcții independente $\psi_{p_z}^{(i)}$ le corespund șase combinații liniare independente de tipul (26.18), care caracterizează șase stări nelocalizate ale electronilor π. Rezolvarea problemei corespunzătoare, cu luarea în considerare numai a electronilor atomilor de carbon vecini și cu neglijarea integralelor de suprapunere (24.41), dă șase nivele de energie [349]:

$$\left.\begin{matrix} E_1 = E_0 + 2C, & E_2 = E_0 + C, & E_3 = E_0 - C, & E_4 = E_0 - 2C \\ (\text{simetria } A_{2u}) & (\text{dublu, cu simetria } E_{1g}) & (\text{dublu, cu simetria } E_{2u}) & (\text{simetria } B_{2g}) \end{matrix}\right\}, \tag{26.19}$$

unde E_0 este energia totală a celor șase electroni p ai atomilor de carbon, iar C o integrală de rezonanță de tipul (24.46) pentru electronii atomilor vecini. În conformitate cu (26.19) obținem nivelul cel mai profund E_1 $(C < 0)$, completat cu doi electroni, și nivelele mai înalte E_2, E_3 și E_4, complectabile cu patru, respectiv patru și doi electroni. Pentru starea fundamentală a benzenului sînt completate nivelele E_1 și E_2 cu șase electroni de legătură π, iar pentru stările excitate unul sau mai mulți electroni sînt electroni de antilegătură (π^*) și se găsesc pe nivele mai înalte. Nivelului E_1 îi corespunde funcția de undă cu simetria A_{2u}, pentru care $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}$, adică

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\psi_{p_z}^{(1)} + \psi_{p_z}^{(2)} + \psi_{p_z}^{(3)} + \psi_{p_z}^{(4)} + \psi_{p_z}^{(5)} + \psi_{p_z}^{(6)}\right). \tag{26.20}$$

În conformitate cu (26.20), densitatea electronică dintre atomi este aceeași, ea fiind determinată de suprapunerea funcțiilor ψ_{p_z} pentru atomii vecini. Nivelului E_2, dublu degenerat (cu simetria E_{1g}), îi corespund două funcții cu $c_1 = c_4 = 0$,

$$c_2 = c_3 = -c_5 = -c_6 = \frac{1}{2} \text{ și } c_1 = -c_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad c_2 = -c_3 = -c_5 = c_6 = \frac{1}{\sqrt{12}},$$

adică

$$\psi_2' = \frac{1}{2}\left(\psi_{p_z}^{(2)} + \psi_{p_z}^{(3)} - \psi_{p_z}^{(5)} - \psi_{p_z}^{(6)}\right)$$

și

$$\psi_2'' = \frac{1}{\sqrt{12}}\left(2\psi_{p_z}^{(1)} + \psi_{p_z}^{(2)} - \psi_{p_z}^{(3)} - 2\psi_{p_z}^{(4)} - \psi_{p_z}^{(5)} + \psi_{p_z}^{(6)}\right),$$

pentru care densitatea electronică dintre anumiți atomi se anulează.

Au fost propuse diverse variante ale procedeelor de calcul după metoda descrisă, atît pur teoretice, cît și semiempirice. Trebuie menționate rezultatele bune obținute pe baza procedeului semiempiric propus de Pariser și Parr [353].

În cazul calculelor efectuate după *metoda orbitalilor moleculari*, avîndu-se în vedere *modelul metalic al moleculei* (modelul electronilor liberi, prescurtat modelul FE*), se rezolvă problema cuantică pentru mișcarea electronului în gropi de potențial de diverse forme, corespunzătoare structurii moleculei.

Cel mai simplu model metalic al moleculei este modelul gropii unidimensionale cu pereți infinit de înalți. Chiar acest model extrem de simplu dă rezultate aproximativ corecte pentru lanțurile polimetilice, ale căror verigi sînt formate din grupurile $-(\text{CH}{=}\text{CH})-$. Pentru o asemenea groapă avem ecuația lui Schrödinger unidimensională

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U\psi = E\psi, \tag{26.21}$$

în care potențialul

$$\left.\begin{matrix} U = 0, & \text{pentru } 0 < x < L, \\ U = \infty, & \text{pentru } x < 0 \text{ și } x > L \end{matrix}\right\} \tag{26.22}$$

(L — lățimea cutiei). Soluția acestei ecuații, care în virtutea condițiilor (26.22) se anulează pentru $x = 0$ și $x = L$, este dată de funcțiile de undă

$$\psi = \psi_0 \sin n\pi \frac{x}{L}, \tag{26.23}$$

unde n este un număr cuantic care ia valorile întregi $n = 1, 2, 3, \ldots$ și determină energia după formula

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m_e L^2}. \tag{26.24}$$

Așezarea nivelelor de energie (26.24) este analogă așezării nivelelor de energie de rotație ale unei molecule liniare și este reprezentată în figura 26.17; în aceeași figură sînt arătate funcțiile de undă: pentru nivelele consecutive în groapă încap 1, 2, 3, 4, ... semiunde $\left(L = \frac{\lambda}{2}, 2\frac{\lambda}{2}, 3\frac{\lambda}{2}, 4\frac{\lambda}{2}, \ldots, \text{adică } \lambda = \frac{2L}{n}\right)$.

* De la termenul englezesc *free electrons* „electroni liberi"; prescurtarea mai completă FE MO.

Pentru $L = 10$ Å $= 10^{-7}$ cm obținem

$$E_n = \frac{(6{,}56 \cdot 10^{-27})^2}{8 \cdot 0{,}9 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-14}} n^2 \text{ erg} = 6 \cdot 10^{-13} n^2 \text{ erg} \approx 0{,}4\, n^2 \text{ eV},$$

ceea ce dă nivelele consecutive cu energiile 0,4, 1,6, 3,6, 6,4 eV, ... ($n = 1, 2, 3, 4, \ldots$), adică într-adevăr distanța dintre nivelele profunde (numai pentru acestea este valabil modelul gropii cu pereți infinit înalți) nu depășește cîțiva eV.

În cazul polienelor, la care lanțul este format din k verigi de lungime l, avem $L = kl$ și, în baza formulei (26. 24), obținem

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m_e k^2 l^2}. \tag{26.25}$$

O dată cu creșterea numărului de verigi, distanțele dintre nivele, egale cu

$$\Delta E_{n,\,n+1} = E_{n+1} - E_n = \frac{h^2}{8 m_e l^2} \frac{2n+1}{k^2}, \tag{26.26}$$

se micșorează. Dat fiind că fiecare verigă dă doi electroni π nelocalizați, numărul total al electronilor π este $N = 2k$ și ei completează cele k nivele începînd cu nivelul $n = 1$, cu o energie $E_1 = \frac{h^2}{8 m_e k^2 l^2}$, și terminînd cu nivelul $n = k$, cu o energie $E_k = \frac{h^2}{8 m_e l^2}$. Energia totală a tuturor electronilor este

$$E = 2 \sum_{i=1}^{k} E_i = \frac{h^2}{4 m_e k^2 l^2} \sum_{n=1}^{k} n^2 = \frac{h^2}{4 m_e k^2 l^2} \frac{k(k+1)(2k+1)}{6}. \tag{26.27}$$

Unei singure verigi din lanț îi revine energia

$$\frac{E}{k} = \frac{h^2}{24 m_e l^2} \left(2 + \frac{3}{k} + \frac{1}{k^2}\right), \tag{26.28}$$

care se micșorează o dată cu creșterea numărului de verigi, cu alte cuvinte legăturile formate de electronii nelocalizați se consolidează: din punct de vedere energetic, pentru electroni este mai avantajoasă mișcarea într-un domeniu mai mare.

Distanța de rezonanță dintre primul nivel necompletat E_{k+1} și ultimul nivel completat E_k, în conformitate cu (26.26), este ($n = k$)

$$\Delta E_{k,\,k+1} = E_{k+1} - E_k = \frac{h^2}{8 m_e l^2} \frac{2k+1}{k^2}, \tag{26.29}$$

adică descrește o dată cu creșterea numărului verigilor. Ea reprezintă poziția primei bande de absorbție a moleculei.

Schema generală de calcul al moleculelor cu electroni π nelocalizați, bazată pe modelul electronilor liberi cu luarea în considerare a ramificației lanțurilor și a structurilor inelare, a fost dată de către Rudenberg și Scherr [355]. Ei au obținut rezultate satisfăcătoare pentru frecvențele tranzițiilor electronice pentru o serie de molecule cu legături duble conjugate.

Modelul metalic poate fi precizat înlocuind potențialul constant printr-un potențial periodic, introducînd un potențial finit la extremitățile gropii ș.a.m.d.; asemenea îmbunătățiri nu sînt însă prea indicate din cauza caracterului grosier — aproximativ a modelului metalic. Valoarea acestui model constă în aceea că, utilizînd cele mai simple ipoteze, conduce la rezultate calitativ corecte.

Calculul cuantic după metoda legăturilor de valență, cu luarea în considerare a rezonanței structurilor de valență, este bazat pe aproximația de ordin zero în care se iau funcțiile de undă ale stărilor polielectronice, corespunzătoare structurilor de valență și care au energii egale sau apropiate (adică funcțiile de undă ale stărilor riguros sau aproximativ degenerate) $\psi_{10}, \psi_{20}, \ldots, \psi_{r0}$ (r este gradul de degenerescență). În cazul luării în considerare a interacțiunii, stările electronice ale moleculei sînt descrise de r funcții de undă

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{r} c_{ij} \psi_{j0}. \tag{26.30}$$

Energiile $E_1, E_2, \ldots, E_r$ ale acestor stări sînt diferite de energia inițială E_0. Aplicînd teoria perturbărilor, putem găsi funcțiile de undă (26.30) și energiile $E_1 \leqslant E_2 \leqslant \ldots \leqslant E_r$; cu acest prilej, starea cu energia minimă E_1 este fundamentală, iar celelalte stări, excitate. Diferența dintre energii $E_i - E_0$ se exprimă prin integralele de schimb, care pot fi calculate aproximativ sau determinate din date experimentale. Energia $E_1 - E_0$ este energia rezonanței, iar diferențele de energii $E_2 - E_1, E_3 - E_1, \ldots, E_r - E_1$ determină frecvențele tranzițiilor din starea fundamentală în cele excitate.

Calculul pentru benzen bazat pe cele două structuri Kekulé, în cazul luării în considerare numai a interacțiunii electronilor p aparținînd atomilor vecini, conduce la următoarele valori ale energiilor [349]:

$$E_1 = E_0 + 0{,}90\, A, \qquad E_2 = E_0 - 1{,}50\, A, \tag{26.31}$$

unde E_0 este energia pentru structurile Kekulé, iar A integrala de schimb negativă pentru electronii p ai atomilor vecini, care depinde de suprapunerea funcțiilor de undă electronice atomice ψ_{p_z}. Funcția de undă pentru starea fundamentală cu energia E_1, care diferă de E_0 cu mărimea energiei rezonanței 0,90 A, este de forma

$$\psi_1 = c(\psi_{\text{I}} + \psi_{\text{II}}), \tag{26.32}$$

unde ψ_{I} și ψ_{II} sînt funcții de undă hexaelectronice pentru structurile Kekulé. Această funcție corespunde unei distribuții uniforme a electronilor după șase legături echivalente. Dacă pe lîngă cele două structuri Kekulé ținem seama și de structurile Dewar (fig. 26.18 c), atunci, rezolvînd problema pentru cinci structuri, pentru energia de rezonanță se obține valoarea 1,11 A, ceea ce reprezintă o precizare neesențială dacă ținem seama de caracterul aproximativ al metodei.

Trebuie menționat că atunci cînd pentru benzen se iau funcțiile de undă ale stărilor electronice corespunzătoare structurilor Kekulé (sau altor structuri, de exemplu structurilor Dewar), se au în vedere structuri care, deși se caracterizează prin distribuția electronilor cu o simetrie mai joasă decît simetria D_{6h} *, corespund unei așezări a nucleelor sub forma unui hexagon regulat cu simetria D_{6h}. Dacă structurile Kekulé ar fi existat în realitate (fapt care nu are loc), configurația de echilibru nu ar fi fost un hexagon regulat, din cauza deosebirilor legăturilor C—C și C = C (vezi p. 602).

O dată cu complicarea moleculelor crește și numărul structurilor de valență care trebuie luate în considerare la aplicarea procedeului de calcul respectiv, care devine mai puțin eficace. În general, pentru calculul stărilor excitate ale moleculelor cu electroni π nelocalizați, metoda orbitalilor moleculari este mai eficace și actualmente i se acordă cea mai mare atenție (vezi articolul de ansamblu Longuet-Higgins [89], deja citat, de asemenea și articolele de ansamblu privind metodele cuantice de calcul ale moleculelor din anuarele „Annual Review of Physical Chemistry").

§ 26.5. CONFIGURAȚIILE ELECTRONICE ȘI STĂRILE ELECTRONICE ALE CELOR MAI SIMPLE MOLECULE POLIATOMICE

În capitolul 24 am analizat sistematica stărilor diverșilor electroni din molecule biatomice, corespunzătoare imaginii orbitalilor moleculari, am analizat păturile electronice ale moleculei biatomice și stările posibile ale unei asemenea molecule în ansamblu, atît cea fundamentală, cît și cele excitate. Într-un mod analog, însă mai complicat, putem să sistematizăm stările monoelectronice pentru cele mai simple molecule poliatomice, să analizăm păturile lor electronice, cum și stările fundamentale și excitate ce se obțin.

* Așa cum am văzut, structurile Kekulé corespund simetriei D_{3h}, iar structurile Dewar — simetriei D_{2h}.

Este important faptul că, utilizînd considerente calitative, putem obține concluzii cu privire la stările electronice ale moleculelor, și la tranzițiile dintre aceste stări. Cea mai completă tratare a sistematicii stărilor electronice ale celor mai simple molecule se poate găsi în seria de lucrări a lui Walsh [358], unde se dă metoda de stabilire a corespondenței pentru stările monoelectronice ale moleculelor de forme diferite, liniare cu cele neliniare și plane cu cele neplane; exemplul *diagramelor de corespondență* ce se obțin este prezentat în cele ce urmează.

Stările monoelectronice ale unei molecule poliatomice ce se bucură de simetrie, se clasifică după tipurile de simetrie ca și stările întregii molecule, pentru cele mai importante grupuri punctuale, în conformitate cu tabelele 22.1—22.11. Pentru a deosebi stările monoelectronice de stările moleculei în ansamblu, le vom nota cu caractere minuscule în locul celor majuscule. De exemplu, pentru o moleculă cu simetrie C_{2v} (tabela 22.1), tipurile posibile de simetrie ale stărilor monoelectronice sînt a_1, a_2, b_1, b_2, analog cu tipurile de simetrie A_1, A_2, B_1, B_2, corespunzătoare moleculei în ansamblu.

Considerînd stările moleculare monoelectronice, vom vorbi despre orbitalii corespunzători, de exemplu despre orbitalii σ, π, ... pentru moleculele liniare, despre orbitalii a_1, a_2, ... pentru moleculele neliniare cu simetria C_{2v} ș.a.m.d. Analog cazului moleculelor biatomice, orbitalii moleculari pot fi *de legătură* și *de antilegătură*: ca și înainte (vezi p. 889), pe ultimele le vom nota cu o steluță. Afară de aceasta pot exista orbitali localizați pe atomi anumiți, care nu participă la formarea legăturilor: sînt orbitali de nelegătură; ca un exemplu de asemenea orbitali poate servi orbitalul p_z al atomului de oxigen, în cazul formării legăturii C—O (fig. 26.14 a), completată cu doi electroni. Vom nota asemenea orbital cu un indice nul, în dreapta sus. În felul acesta, a_1, $a_1^{(0)}$, a_1^* reprezintă, respectiv, un orbital de legătură, de nelegătură și de antilegătură în cazul tipului de simetrie a_1.

Configurația electronică a unei molecule poliatomice se determină prin indicarea numărului electronilor din diverse pături moleculare, corespunzătoare diferiților orbitali moleculari. În cazul în care degenerarea orbitală nu are loc, păturile se completează cu doi electroni; în cazul unei degenerări orbitale duble sau triple cu patru și, respectiv, șase electroni (vezi § 26.1, p. 944). Stările electronice ale moleculei pentru o configurație electronică dată pot fi găsite cu ușurință. Vom analiza cele mai importante cazuri întîlnite.

Pentru moleculele poliatomice liniare, ca și pentru cele biatomice, se obțin pături σ, π, δ în cazul unei simetrii $C_{\infty v}$ și păturile σ_g, σ_u, π_g, π_u, δ_g, δ_u în cazul unei simetrii $D_{\infty h}$; păturile σ se completează cu doi electroni, iar păturile π și δ cu patru. Stările electronice ale moleculei în ansamblu se găsesc după procedeul discutat în § 24.5 (p. 872).

În mod analog se obțin stările electronice ale moleculelor neliniare poliatomice. În cazul păturilor completate, situație care are loc, de regulă, pentru stările fundamentale ale moleculelor cu număr par de electroni (vezi mai sus § 26.1, mai ales fig. 26.5, p. 945), starea electronică prezintă o simetrie a configurației de echilibru și nu se modifică ca urmare a aplicării

diverselor operații de simetrie; ea este deci total simetrică*. Avem stările $^1A_1$ (pentru grupurile C_{nv} și T_d), $^1A_{1g}$ (pentru grupurile D_{2h} și O_h) ș.a.m.d.; indicele 1 din stînga sus arată, ca de obicei, multiplicitatea; în cazul de față, toate aceste stări sînt stări de singleți.

În cazul unui electron nepereche, în afara păturilor complete (ceea ce are loc (vezi p. 944) pentru stările fundamentale și excitate ale moleculelor cu număr impar de electroni), stările electronice ale moleculei în ansamblu aparțin aceluiași tip de simetrie ca și stările acestui electron; ele sînt stări de dubleți (de exemplu $a_1\,^2A_1$ sau $b_2\,^2B_2$ pentru o moleculă cu simetria C_{2v}). Aceleași stări se obțin în cazul existenței a trei electroni în pătura completabilă cu patru electroni (pentru pătura e^4 a tipului de simetrie dublu degenerat E, starea $e^3\,^2E$) și, în prezența a cinci electroni, în pătura completabilă cu șase electroni (în pătura f^6 cu tipul de simetrie triplu degenerat F, starea $f^5\,^2F$). Aceasta rezultă din caracterul complementar al păturilor e^2 și e și al păturilor f^5 și f**, analog complementarității păturilor atomice (p^5 și p, d^9 și d, f^{13} și f) și a moleculelor liniare (π^3 și π, δ^3 și δ, ceea ce reprezintă un caz particular al complementarității păturilor e^3 și e).

În cazul existenței a doi electroni în două pături incomplete diferite (în afara păturilor complete), ceea ce este tipic pentru stările excitate ale moleculelor cu număr par de electroni, simetria stării electronice a moleculei poate fi găsită după regulile generale ale teoriei grupurilor. Multiplicitatea este, în acest caz, 1 și 3 (spinul total $S = 0,1$). Dacă unul dintre electroni se găsește în stare total simetrică, simetria stării electronice a moleculei coincide pur și simplu cu simetria stării altui electron. De exemplu, în cazul simetriei C_{2v} pentru configurația $a_1 b_2$ se obțin stările $^1B_2$ și $^3B_2$, iar în cazul simetriei C_{3v} pentru configurația $a_1 e_z$ stările ^1E și ^3E. Dacă ambii electroni se găsesc în stări orbitale parțial simetrice, simetria stării electronice a moleculei se găsește în același mod în care s-a procedat pentru stările de vibrație cu ocazia excitării a două vibrații parțial simetrice (vezi § 25.1). Pentru stările orbitale nedegenerate se aplică tabelele tipurilor de simetrie prezentate în capitolul 22. De exemplu, pentru simetria C_{2v} (vezi tabela 22.1), în cazul configurației a_2b_2, starea își schimbă semnul la aplicarea operației C_2 (A_2 nu schimbă semnul, B_2 schimbă semnul) și nu schimbă semnul la aplicarea operației $\sigma_v^{(2)}$ (A_2 și B_2 schimbă semnul), prin urmare aparțin tipului de simetrie B_1; ținînd seama de compunerea spinilor, obținem stările $a_2b_2\,^1B_1$ și $a_2b_2\,^3B_1$. Pentru stările orbitale degenerate, se utilizează tabela 23.1 pentru simetriile rezultante. De exemplu, în cazul simetriei C_{3v} pentru configurația ee', adică pentru doi electroni în stări dublu degenerate cu simetria E, în conformitate cu acest tabel se obțin stările A_1, A_2 și E, ceea ce dă $ee'\,^1A_1$, $ee'\,^3A_1$, $ee'\,^1A_2$, $ee'\,^3A_2$, $ee'\,^1E$ și $ee'\,^3E$ dacă electronii sînt neechivalenți; pentru electroni echivalenți (configurația e^2), așa cum se poate arăta în virtutea principiului lui Pauli, sînt posibile numai stările $e^2\,^1A_1$, $e^2\,^3A_2$ și $e^2\,^1E$.

* Aplicînd aceeași terminologie ca și pentru stările de vibrație.
** A nu se confunda cu notațiile f și F pentru electronii atomici.

Simetria stării electronice pentru care diverşii electroni se caracterizează prin funcţiile de undă $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_k$, care se transformă în conformitate cu reprezentările nereductibile Γ_1, $\Gamma_2, \ldots, \Gamma_k$, se determină prin produsul ortogonal $\Gamma_1 \times \Gamma_2 \times \ldots \times \Gamma_k$, conform căruia se transformă funcţiile de undă totale $\psi = \psi_1 \psi_2 \ldots \psi_k$. Aplicarea tabelelor cu tipurile de simetrie şi a tabelului simetriei rezultate se reduce la găsirea produselor drepte $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ pentru perechile de electroni. Pentru găsirea produselor ortogonale a trei sau a mai multor reprezentări nereductibile trebuie utilizate de mai multe ori aceste tabele.

Luarea în considerare a principiului lui Pauli pentru electroni echivalenţi se face prin analogie cu cazul atomilor. Condiţia de antisimetrie a funcţiei de undă totale în raport cu permutarea electronilor permite să se determine valorile posibile ale multiplicităţii. În particular, în exemplul considerat al configuraţiei e^2 cu simetria C_{3v}, stările A_1 şi E sînt simetrice faţă de o permutare a coordonatelor spaţiale ale electronilor şi, prin urmare, sînt antisimetrice în raport cu permutarea coordonatelor de spin, adică sînt stări de singleţi ($S = 0$), iar starea A_2 este antisimetrică şi de tripleţi (vezi § 10.2). Într-adevăr, stării monoelectronice cu simetria E îi corespund două funcţii de undă ψ_+ şi ψ_-, care, la o rotaţie C_3, se înmulţesc respectiv cu $e^{-i\varphi} = e^{-i\frac{2\pi}{3}}$ şi cu $e^{i\varphi} = e^{i\frac{2\pi}{3}}$ (vezi (22.24) şi (22.42)). Pentru doi electroni cu simetria E obţinem patru funcţii $\psi_{++} = \psi_+(1)\,\psi_+(2)$, $\psi_{+-} = \psi_+(1)\,\psi_-(2)$, $\psi_{-+} = \psi_-(1)\,\psi_+(2)$ şi $\psi_{--} = \psi_-(1)\,\psi_-(2)$. În cazul aplicării rotaţiei C_3, funcţiile ψ_{++} şi ψ_{--} se înmulţesc cu $e^{-2i\varphi} = e^{-i\frac{4\pi}{3}} = e^{i\frac{2\pi}{3}}$ şi $e^{2i\varphi} = e^{i\frac{4\pi}{3}} = e^{-i\frac{2\pi}{3}}$ şi formează reprezentarea bidimensională E cu caracterul $\chi(C_3) = e^{i\frac{2\pi}{3}} + e^{-i\frac{2\pi}{3}} = 2\cos\frac{2\pi}{3}$; funcţiile ψ_{+-} şi ψ_{-+} sînt invariante faţă de o rotaţie C_3 şi combinaţiile lor liniare $\psi_{+-}^{+}\ \psi_{-+}$ şi $\psi_{+-} - \psi_{-+}$ se bucură de simetria A_1 şi, respectiv, A_2, deoarece oglindirea σ_v transformă ψ_+ în ψ_- şi invers, adică ψ_{+-} în ψ_{-+} şi ψ_{-+} în ψ_{+-}. În raport cu permutarea coordonatelor spaţiale ale electronilor, ψ_{++}, ψ_{--} (starea E) şi $\psi_{+-} + \psi_{-+}$ (starea A_1) sînt simetrice, iar $\psi_{+-} - \psi_{-+}$ (starea A_2) este antisimetrică şi obţinem astfel ${}^1A_1$, ${}^1E$ şi ${}^3A_2$.

Pentru sistematica stărilor moleculelor celor mai simple, considerarea orbitelor moleculare prezintă un avantaj comparativ cu considerarea perechilor electronice, deoarece permite să se studieze cu succes atît proprietăţile stărilor fundamentale, cît şi ale celor excitate. Cu ocazia excitării unuia dintre electronii care formează perechea de electroni de legătură, se modifică stabilitatea legăturii respective şi metoda perechilor electronice devine inaplicabilă, în timp ce, situîndu-ne pe punctul de vedere al metodei orbitalilor moleculari, în locul celor doi electroni echivalenţi care completează pătura moleculară respectivă obţinem pur şi simplu doi electroni neechivalenţi care se află în pături diferite.

În afară de acest avantaj esenţial, metoda orbitalilor moleculari permite luarea în considerare foarte simplă a excitării electronilor în cazul în care în molecule simetrice există legături echivalente. Excitarea electronică a uneia dintre legăturile echivalente nu poate fi tratată independent, deoarece asemenea legături sînt identice. Pentru a ţine seama de identitatea legăturilor şi pentru a satisface condiţiile de simetrie este suficient să luăm în studiu orbitali moleculari nelocalizaţi, aşa cum s-a făcut în paragraful precedent, pentru stările fundamentale ale moleculelor, care, în conformitate cu schema de valenţă, au legături duble conjugate. Dacă pentru stările fundamentale ale moleculelor cu legături simple şi cu legături duble neconjugate, putem să admitem aproximativ că electronii sînt localizaţi pe aceste legături şi să calculăm energia moleculei bazîndu-ne pe o asemenea imagine (de

exemplu după metoda perechilor electronice), atunci pentru stările excitate o asemenea tratare este inaplicabilă. Pentru o moleculă cu legături simple echivalente, chiar la tratarea nivelelor electronice de energie şi a tranziţiilor dintre ele trebuie să considerăm electronii ca nelocalizaţi şi să introducem orbitalii moleculari comuni pentru legăturile echivalente. De exemplu, pentru molecula de apă H_2O, din orbitalii moleculari corespunzători celor

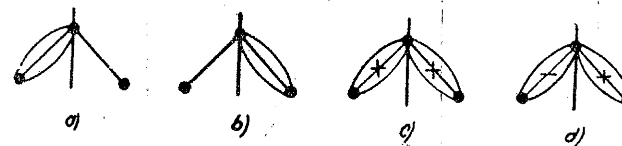


Fig. 26.19. — Orbitale nelocalizate pentru molecula H_2O: a, b — orbitale localizate iniţiale; c, d — orbitale nelocalizate, simetrică şi antisimetrică.

două legături O—H în parte trebuie să construim doi orbitali moleculari noi (unul simetric (A_1) şi altul antisimetric (B_2)) în raport cu axa moleculei şi planul $\sigma^{(2)} = \sigma^{(v)}$ aşa cum se arată schematic în figura 26.19.

Dacă ψ_1 este funcţia de undă a electronului molecular localizat pe legătura O—H(1), iar ψ_2 funcţia de undă a electronului molecular localizat pe legătura O—H(2), condiţiile de simetrie sînt satisfăcute de funcţiile de undă

$$\left.\begin{aligned} \psi_{A_1} &= c(\psi_1 + \psi_2), \\ \psi_{B_2} &= c(\psi_1 - \psi_2), \end{aligned}\right\} \qquad (26.33)$$

care se bucură de simetriile A_1 şi B_2; ele caracterizează stările monoelectronice — „orbitalii" — ale tipurilor de simetrie a_1 şi b_2, în conformitate cu notaţiile pe care le-am introdus mai înainte.

Considerarea orbitalilor moleculari nelocalizaţi, de legătură şi de antilegătură, în combinaţie cu consideraţiile calitative cu privire la stabilitatea legăturii electronilor pe aceşti orbitali, cum şi pe orbitalii de antilegătură, permite să se dea o sistematică a nivelelor electronice de energie şi să se explice tranziţiile electronice observate pentru cele mai simple molecule poliatomice. În acelaşi timp se constată a fi posibilă luarea în considerare a stabilităţii legăturii electronilor pentru molecule cu forme diferite — liniare şi neliniare, plane şi neplane — şi să se tragă concluzii asupra celor mai avantajoase forme din punct de vedere energetic (şi pentru care număr total de electroni) într-o moleculă de un tip dat [358].

Vom analiza clasificarea electronilor moleculari, configuraţiile electronice ce se obţin, stările electronice, stabilind în acelaşi timp rolul formei moleculei, utilizînd în acest scop exemplul tipic al moleculei XH_2.

Într-o moleculă de acest tip, atomul central X, care are electroni s şi p, se cuplează cu doi atomi de hidrogen. Din categoria unor asemenea molecule face parte molecula H_2O, radicalii CH_2 şi NH_2. Forme-limită ale moleculei XH_2 sînt forma neliniară dreptunghiulară cu un unghi de 90° între legăturile X—H şi forma liniară cu un unghi de 180° între aceste le-

gături. Orbitali atomici și suprapunerea lor care duce la formarea legăturilor în conformitate cu teoria valenței orientate sînt arătate pentru ambele forme în figura 26.20.

În cazul formei neliniare, atomul X are patru orbitali: doi orbitali p_1 și p_2, care se suprapun peste orbitalii 1*s* ai atomilor de hidrogen și for-

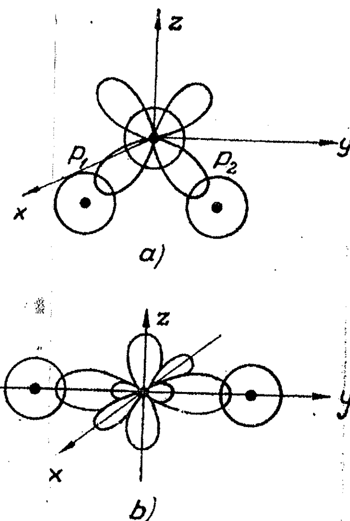


Fig. 26.20. — Formarea legăturilor într-o moleculă de tip XH_2: *a* — în cazul unei forme neliniare; *b* — în cazul unei forme liniare.

mează doi orbitali moleculari de legătură σ (vezi fig. 26.6) și doi orbitali de nelegătură *s* și p_π. Ultimii doi au simetria A_1 și, respectiv, B_1 și se no-
tează cu $a_1^{(0)}$ și $b_1^{(0)}$ (vezi p. 972). La luarea în considerare a simetriei, doi or-
bitali moleculari de legătură dau doi orbitali nelocalizați de legătură A_1 și B_2 (vezi fig. 26.19), pe care-i vom nota pur și simplu cu a_1 și b_2. Energia electronului în starea simetrică a_1 este mai mică decît în cea antisimetrică b_2. În starea $a_1^{(0)}$ energia electronului este mai mică decît în starea $b_1^{(0)}$; se poate presupune că această energie este aproximativ aceeași ca și energia în stările a_1 și b_2 *. Obținem așezarea nivelelor monoelectronice de energie arătată în figura 26.21, în stînga pentru unghiul de 90° dintre legăturile X—H. Aceste nivele sînt patru dintre cele mai profunde nivele, deoarece ceilalți

* Electronul atomic *ns* trebuie, evident, să fie legat mai puternic decît electronul *np*. Relația dintre energiile electronului de antilegătură $a_1^{(0)}$ și electronii de legătură a_1 și b_2 este confirmată de rezultatele ce se obțin.

orbitali moleculari sînt fie de antilegătură, fie pur și simplu formate din orbitali atomici puternic excitați care pot da numai nivele foarte înalte.

În cazul formei liniare, atomul X are doi orbitali hibrizi *sp* care se suprapun peste orbitalii 1*s* ai atomilor de hidrogen și formează doi orbitali moleculari de legătură σ și doi orbitali de antilegătură p_x și p_z. Ultimii doi orbitali sînt degenerați între ei și aparțin tipului de simetrie π_u (E_{1u}, vezi tabela 22.9, p. 794); îi vom nota cu $\pi_u^{(0)}$. La luarea în considerare a simetriei ca și în cazul moleculei neliniare, cei doi orbitali moleculari localizați de legătură σ dau doi orbitali nelocalizați de legătură cu simetria Σ_g^+ și Σ_u^+, pe care îi vom nota cu σ_g și σ_u. Electronul aflat în starea pară σ_g are o energie mai mică decît în starea impară σ_u; de observat că energiile electronilor sînt mai mici decît în stările a_1 și b_2, corespunzătoare moleculei neliniare, deoarece în ultima legăturile se formează cu participarea orbitalilor atomici *p*, iar în cazul considerat al moleculei liniare cu participarea orbitalilor hibride *sp*, ceea ce din punct de vedere energetic este mai avantajos. În starea $\pi_u^{(0)}$, energia electronului trebuie să fie aceeași ca și energia electronului b_1^0 din molecula neliniară; în ambele cazuri avem electroni *p* de antilegătură aparținînd atomului central. Ca rezultat se obține o așezare a nivelelor monoelectronice de energie arătată în figura 27.21, în dreapta pentru unghiul de 180° dintre legăturile X—H.

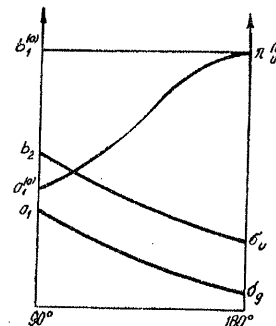


Fig. 26.21. — Așezarea nivelelor de energie ale electronilor moleculari în cazul unei molecule de tip XH_2.

O dată cu creșterea unghiului dintre legături de la 90 la 180°, orbitalul total simetric de legătură a_1 se transformă într-un orbital total simetric σ_g, orbitalul antisimetric de legătură b_2 în orbitalul antisimetric σ_u (amîndoi acești orbitali sînt antisimetrici față de axa C_2 în planul $\sigma^{(2)} = \sigma^{(v)}$, perpendicular față de axa *y*); orbitalii de nelegătură $a_1^{(0)}$ și $b_1^{(0)}$ se transformă în orbitali degenerați între ei π_u (atît orbitalii $a_1^{(0)}$ și $b_1^{(0)}$, cît și orbitalii π_u sînt simetrici în raport cu planul $\sigma^{(2)} = \sigma^{(v)}$). Drept rezultat obținem diagrama de corelație din figura 26.21, a cărei trăsătură caracteristică este creșterea energiei electronului $a_1^{(0)} - \pi_u^0$, al cărui orbital se transformă din orbital atomic *s* în orbital atomic *p*.

Corespondența stărilor moleculelor cu simetria C_{2v} și $D_{\infty h}$ se poate stabili cu ușurință utilizînd tabelele 22.1 și 22.9. Caracterele tipurilor de simetrie A_1 și B_2 ale grupului C_{2v} coincid cu caracterele pentru tipurile de simetrie $A_{1g}(\Sigma_g^+)$ și $A_{1u}(\Sigma_u^+)$ ale grupului $D_{\infty h}$($\sigma_v^{(y)}$, $\sigma_v^{(x)}$ și C_2 pentru grupul C_{2v} corespund la σ_h, σ_v și C_2 pentru grupul $D_{\infty h}$, deoarece în cazul considerat axa *y* este o axă C_∞), iar sumele caracterelor pentru tipurile nedegenerate de simetrie A_1 și B_1 sînt egale cu caracterele pentru tipul de simetrie dublu degenerat E_{1u} (Π_u). Dacă simetria scade de la $D_{\infty h}$ la C_{2v}, reprezentarea bidimensională se descompune în două reprezentări monodimensionale, fapt căruia îi corespunde despicarea nivelului $\pi_u^{(0)}$ în două nivele $a_1^{(0)}$ și $b_1^{(0)}$.

Din diagrama de corespondență se poate trage dintr-o dată concluzia cu privire la forma moleculelor de tipul XH_2 în funcție de numărul electronilor exteriori. În cazul a patru electroni, situație care are loc la BeH_2 și HgH_2 (doi electroni exteriori aparținînd atomilor de Be sau Hg și doi electroni aparținînd atomilor H), sînt complete păturile $a_1 - \sigma_g$ și $b - \sigma_u$ și, cum energia capătă valoarea minimă pentru cazul cînd unghiul H—H este egal cu 180°, în stare fundamentală aceste molecule trebuie să fie liniare. Starea fundamentală este $\sigma_g^2\, \sigma_u^2\, {}^1\Sigma_g^+$. O dată cu creșterea numărului de electroni, ca urmare a completării păturii $a_1^{(0)} - \pi_u^{(0)}$, mai convenabile devin valorile mai mici ale unghiului dintre legături, situație care, în particular, are loc pentru molecula neliniară cu opt electroni H_2O. Configurația fundamentală a acestei molecule este

$$(a_1)^2\, (a_1^{(0)})^2\, (b_2)^2\, (b_1^{(0)})^2\ {}^1A_1, \qquad (26.34)$$

și, cum toate nivelele inferioare sînt completate, pentru excitarea electronică a moleculei este necesară o energie apreciabilă.

Tot neliniari trebuie să fie și radicalii : molecula cu șase electroni CH_2 și molecula cu șapte electroni NH_2 cu stările fundamentale

$$CH_2 \quad (a_1)^2\, (b_2)^2\, (a_1^{(0)})^2\ {}^1A_1 \qquad (26.35)$$

și

$$NH_2 \quad (a_1)^2\, (b_2)^2\, (a_1^{(0)})^2\, b_1^{(0)}\ {}^2B_1. \qquad (26.36)$$

Spre deosebire de molecula H_2O, pentru acestea sînt posibile stări excitate situate destul de profund

$$CH_2 \quad (a_1)^2\, (b_2^2)\, (a_1^{(0)})\, (b_1^{(0)})\ {}^1B_1 \text{ și } {}^3B_1 \qquad (26.37)$$

și

$$NH_2 \left\{ \begin{array}{l} (a_1)^2\, (b_2)^2\, a_1^{(0)}\, (b_1^{(0)})^2\ {}^2A_1, \\ (a_1)^2\, b_2\, (a_1^{(0)})^2\, (b_1^{(0)})^2\ {}^2B_2. \end{array} \right\} \qquad (26.38)$$

Am analizat exemplul oferit de molecula triatomică de tip XH_2. Pentru moleculele triatomice simetrice de tipul XY_2 altele decît hidrurile, putem construi o diagramă de corespondență analogă diagramei din figura 26.21, însă mai complicată, deoarece în acest caz pentru atomii Y trebuie ținut seama de orbitele s și p, ca și pentru atomul X. O asemenea diagramă, construită cu luarea în considerare a orbitalilor s și p ai atomului X și ai ambilor atomi Y, permite să se explice forma liniară a moleculelor al căror număr de electroni exteriori nu trece de 16, în particular forma liniară a moleculei CO_2, care are 16 electroni exteriori (electronii $2s$ și $2p$ ai atomului C și ai celor doi atomi O). Pentru molecule cu 17—20 de electroni, se obține, în acord cu experiența, o structură neliniară (drept exemplu pot servi moleculele SO_2 și O_3 cu 18 electroni). În cazul unui număr de 22 de electroni trebuie să se obțină din nou o structură liniară.

În cazul moleculelor tetratomice, rezultate satisfăcătoare oferă tratarea moleculelor de tipul XH_3 și XY_3, în funcție de unghiul dintre legăturile X—H sau X—Y, a cărui valoare este de 90° pentru cazul-limită al

moleculei piramidale cu simetria C_{3v} cu legături formate de cei trei electroni p și 120° pentru cazul-limită al unei molecule plane cu simetria D_{3h} cu legăturile formate ca urmare a hibridizării de tip sp^2.

În mod analog pot fi tratate și moleculele cu o simetrie mai joasă. Este important faptul că cu ajutorul diagramelor de corelare analoge diagramelor din figura 26.21 se pot trage o serie de concluzii cu privire la proprietățile nivelelor electronice excitate, în particular sînt posibile cazurile în care o moleculă excitată are o altă simetrie și, prin forma sa, diferă mult de una neexcitată *.

În cazul moleculelor cu electroni π nelocalizați, aceștia pot fi clasificați după păturile moleculare, pornindu-se de la tratarea electronilor nelocalizați, după metoda orbitalilor moleculari (vezi mai înainte, § 26.4). Se obțin pături moleculare nelocalizate, care se completează cu electroni π de legătură și de antilegătură (π și, respectiv π^*). În afară de aceste pături, trebuie luate în considerare și alte pături ale moleculei, din care se poate produce excitarea electronilor, în particular păturile completabile cu electroni de nelegătură (fapt care se notează cu litera n**). Pentru o configurație electronică dată se pot determina termenii posibili, așa cum s-a descris mai înainte (vezi p. 972).

În cazul moleculei de benzen, în conformitate cu metoda orbitalilor moleculari, pentru electroni π nelocalizați, se obțin nivele energetice monoelectronice consecutive cu simetria A_{2u}, E_{1g}, E_{2u}, B_{2g}, cărora le corespund păturile $(a_{2u})^2$, $(e_{1g})^4$, $(e_{2u})^4$, $(b_{2g})^2$.

Acest rezultat se obține în conformitate cu (26.19) dacă se pornește de la funcțiile de undă atomice ψ_{p_z} (metoda LCAO MO sau se aplică modelul electronilor liberi (metoda FE MO, vezi [355]). În felul acesta, ambele variante ale metodei orbitalilor moleculare conduc la rezultate concordante.

Primele două pături corespund la electroni de legătură (π), ultimele două la electroni de antilegătură (π^*). În cazul în care șase electroni nelocalizați ai inelului benzenic completează păturile a_{2u} și e_{1g}, se obține starea fundamentală a moleculei C_6H_6, $(a_{2u})^2\, (e_{1g})^4\ {}^1A_{1g}$. Cu ocazia excitării unuia dintre electronii e_{1g} și trecerii lui în pătura următoare e_{2u} ia naștere configurația $(a_{2u})^2\, (e_{1g})^3\, e_{2u}$. Termenii acestei configurații pot fi găsiți cu ajutorul tabelei 23.2, ținînd seama că $(e_{1g})^3$ dă aceeași simetrie E_{1g} ca și un singur electron e_{1g}. Avem $E_{1g} \times E_{2u} = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$ și, cum valorile posibile ale spinului sînt 0 și 1, obținem termenii de singleți ${}^1B_{1u}$, ${}^1B_{2u}$, ${}^1E_{1u}$ (notați deseori cu litera S) și termenii de tripleți ${}^3B_{1u}$, ${}^3B_{2u}$, ${}^3E_{1u}$ (notați în mod corespunzător cu litera T). Așezarea termenilor ce se obțin ca urmare a calculului efectuat după metoda orbitalilor moleculari, pornindu-se de la orbitali atomici, cu luarea în considerare a interacțiunii dintre electroni [350], este arătată în figura 26.22. Termenii de tripleți sînt dispuși mai profund decît cei de singleți ; tranzițiile dintre aceste nivele și termenul

* O analiză amănunțită a configurațiilor electronice ale stărilor electronice rezultate, cum și ale spectrelor electronice pentru o serie de molecule poliatomice simple, se poate găsi în lucrările deja citate ale lui Walsh [358].

** De la termenul englez *non-bonding* „de nelegătură".

fundamental A_{1g} trebuie să fie puțin probabile, prin faptul că sînt tranziții de intercombinație.

În mod analog putem trata configurațiile electronice și stările electronice ale altor molecule cu electroni π nelocalizați, cu luarea în considerare a simetriei configurației de echilibru. Pentru benzen și alte molecule aromatice mai complicate, foarte fructuoasă este o tratare simplificată, bazată pe

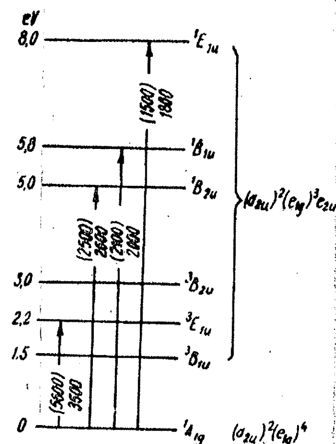


Fig. 26.22. — Schema nivelelor moleculei de benzen. În paranteze sînt date lungimile de undă ale bandelor obținute din calcul, fără paranteze — cele rezultate din date experimentale.

clasificarea stărilor sistemelor inelare după momentul impulsului lor, propusă de Platt [351] și dezvoltată de Moffit [352]. În particular, pentru benzen, stările a_{2u}, e_{1g} și e_{2u} corespund valorilor momentului mecanic egale cu 0, 1 și, respectiv, 2. Nu vom analiza clasificarea în cauză și vom menționa numai că o asemenea tratare permite construirea, pentru sistemele inelare, a unor orbitali moleculari corespunzătoare diverselor valori ale momentului cinetic.

Funcțiile de undă care se obțin cu ajutorul acestui „model al perimetrului" (*perimeter model*) pot fi puse în legătură cu funcțiile de undă ce se obțin după metoda combinațiilor liniare ale funcțiilor atomice (LCAO).

27

Spectrele electronice ale moleculelor poliatomice

§ 27.1. CARACTERISTICA GENERALĂ A TRANZIȚIILOR ELECTRONICE DE VIBRAȚIE ȘI TIPURILE DE SPECTRE ELECTRONICE

Ca și pentru moleculele biatomice, cu ocazia unei tranziții între două stări electronice ale moleculelor poliatomice variază simultan atît energia de vibrație, cît și cea de rotație (vezi începutul cap. 25, p. 898). Numărul diverselor tranziții de vibrație și de rotație posibile pentru o tranziție electronică dată este mult mai mare decît în cazul moleculelor biatomice; el crește considerabil o dată cu creșterea numărului atomilor din moleculă. Deosebit de importantă este în acest caz creșterea numărului nivelelor de vibrație o dată cu creșterea numărului $3N-6$ al gradelor de libertate de vibrație. În locul unei singure succesiuni de nivele de vibrație din cazul moleculei biatomice, în cazul unei molecule poliatomice ia naștere un întreg ansamblu de asemenea nivele. Acest ansamblu este descris aproximativ de o formulă de tipul (21.124), care duce la un număr de nivele ce crește rapid o dată cu creșterea rezervei totale de energie de vibrație ca urmare a creșterii numărului combinațiilor posibile dintre diversele numere cuantice v_1, v_2, v_3, ..., v_r, unde r este numărul diverselor frecvențe ale vibrațiilor normale.

Chiar pentru o moleculă triatomică, care are trei frecvențe diferite de vibrație, numărul nivelelor puternic excitate devine destul de mare. În figura 27.1 este prezentată situația comparativă pentru așezarea nivelelor de vibrație pentru o moleculă biatomică cu frecvență de vibrație ν și pentru o moleculă triatomică cu frecvențele de vibrație ν_1, ν_2 și ν_3.

Figura 27.1 corespunde la $\nu=800$ cm^{-1} și $\nu_1=580$ cm^{-1}; $\nu_2=\nu=800$ cm^{-1}, $\nu_3=1\,340$ cm^{-1}; pentru simplitate s-a ținut seama numai de prima sumă din formula (21.124), adică s-a admis că vibrațiile sînt armonice. Luarea în considerare a celei de-a doua sume, condiționată de anarmonicitate, ar fi condus la o perturbare a regularității în dispunerea nivelelor și la o anumită îndesare suplimentară la energii mari. Sînt arătate toate nivelele pentru care $\nu_1 V_1 + \nu_2 V_2 + \nu_3 V_3 < 5\,000$ cm^{-1}.

În cazul moleculelor cu un număr mare de atomi, nivelele de vibrație se așază extrem de des. Cu ocazia unei tranziții electronice se combină două asemenea ansambluri de nivele de vibrație. Evident că este necesar să se țină seama de faptul că nu toate variațiile de energie de vibrație sînt la fel de probabile; multe dintre ele sînt puțin probabile sau pur și simplu nu au

loc, însă şi în această situaţie numărul diverselor tranziţii de vibraţie $\Delta E_{vibr} = E'_{vibr} - E''_{vibr}$ pentru o variaţie dată ΔE_{el} a energiei electronice poate fi destul de mare.

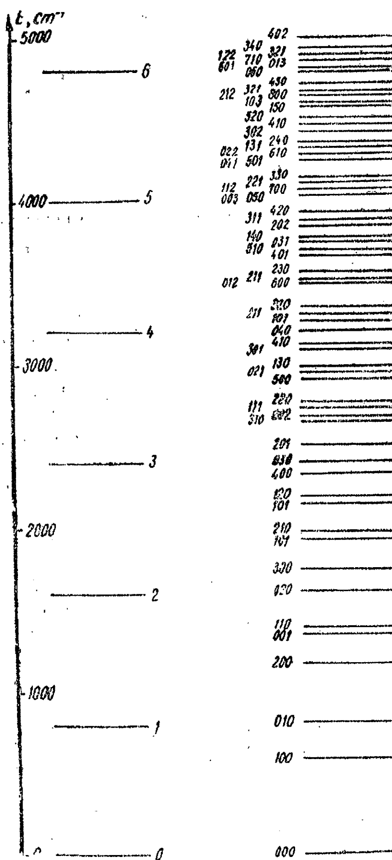


Fig. 27.1. — Îndesirea nivelelor de energie de vibraţie în cazul creşterii rezervei totale de energie de vibraţie.

Dacă ţinem seama de nivelele de energie de rotaţie, densitatea dispunerii nivelelor creşte şi mai mult; are loc o pronunţată suprapunere de ansambluri de nivele de rotaţie, corespunzătoare diverselor nivele de vibraţie. Drept rezultat, structrura discretă de rotaţie care se reuşeşte să fie rezolvată în cazul unei dispersii mari se observă numai pentru moleculele

cele mai simple. O asemenea structură pentru moleculele poliatomice liniare este analogă structurii de rotaţie a moleculelor biatomice, iar în cazul moleculelor neliniare, mai ales a celor de tip giroscop asimetric, este mult mai complicată. Trebuie avut în vedere că pentru moleculele poliatomice sînt posibile diverse interacţiuni dintre vibraţii şi rotaţie (vezi, de exemplu, [53], cap. IV), fapt care complică şi mai mult structura de rotaţie, putînd conduce la imposibilitatea analizării separate a structurii de vibraţie şi a celei de rotaţie. În cele ce urmează nu vom trata structura de rotaţie a bandelor electronice de vibraţie ale moleculelor poliatomice, cercetată în amănunt numai pentru unele molecule poliatomice dintre cele mai simple, cu trei sau patru atomi.

Ca urmare a creşterii rapide a densităţii de dispunere a nivelelor de energie de vibraţie-rotaţie, o dată cu creşterea numărului atomilor din moleculă, spectrul electronic (mai precis spectrul electronic de vibraţie-rotaţie) al moleculei se complică şi, din el, treptat începe să dispară structura de bande corespunzătoare diverselor tranziţii electronice de vibraţie. În cazul moleculelor simple, această structură aminteşte structura de bande a moleculelor biatomice. În cazul moleculelor mai complicate, această structură dispare şi, pentru o anumită tranziţie electronică în cadrul unei bande largi de absorbţie sau emisie, se observă o serie de maxime distincte; în cazul unor molecule şi mai complicate, asemenea maxime dispar şi se obţine un contur general al bandelor, cu un singur maxim. Individualitatea moleculei în acest caz dispare în mare măsură sau chiar integral: pentru poziţii diferite ale bandei în spectru, pentru molecule diferite, forma bandelor devine aproximativ aceeaşi. Pentru bandele de absorbţie şi cele de emisie se observă o simetrie de oglindire (amănunte vezi mai jos § 27.4, p. 1003).

Spectrele moleculelor poliatomice pot fi clasificate în mod natural în spectre ale *moleculelor simple*, cu o structură de bande electronice de vibraţie, şi în spectre ale *moleculelor complexe*, cu bande continue; un loc intermediar îl ocupă spectrele moleculelor de *complexitate* medie, pentru care în bande există o serie de maxime. Din punct de vedere fizic, această clasificare corespunde creşterii numărului gradelor de libertate şi unei complicări corespunzătoare a mişcării de vibraţie, fapt care se manifestă în particular în creşterea gradului de îndesire, descris mai sus, al nivelelor de energie şi în trecerea de la ansamblul de nivele discrete la ansamblul de nivele continue. Dat fiind că îndesarea nivelelor de energie are loc pentru o rezervă totală destul de mare a energiei de vibraţie a moleculelor, pentru un grad de complexitate dat al moleculei aceasta se manifestă cu atît mai intens cu cît temperatura este mai înaltă. Ca urmare, clasificarea moleculelor din punctul de vedere al complexităţii spectrelor lor depinde de temperatură; la temperaturi joase, chiar în cazul moleculelor formate dintr-un mare număr de atomi, se pot observa spectre discrete în locul bandelor largi continue ce se obţin la temperaturi mai înalte. Spectre discrete destul de caracteristice se obţin la temperaturi joase pentru moleculele combinaţiilor aromatice sub formă de cristale şi soluţii îngheţate. Cercetări ample asupra spectrelor de absorbţie şi de emisie ale cristalelor moleculare aparţinînd hidrocarburilor aromatice au fost efectuate de către Obreimov, Prihotico şi

colaboratori [366]; cercetări importante asupra spectrelor de emisie și absorbție ale hidrocarburilor aromatice în soluții înghețate aparțin lui Șpolski și colaboratori [365].

La cristalele moleculare de benzen, naftalină, antracen și alte hidrocarburi aromatice, la temperaturi joase, se observă o structură discretă destul de complicată în spectrele de absorbție și luminescență. În același timp, pe lîngă liniile slab polarizate legate de vibrațiile intramoleculare, există linii puternic polarizate, care pot fi explicate ținînd seama de interacțiunea moleculelor dispuse ordonat în cristal, utilizînd în acest scop teoria elaborată de Davîdov [367].

În soluțiile înghețate de coronen, piren și alte hidrocarburi aromatice dizolvate în hidrocarburi parafinice normale la temperaturi joase, în spectrele de fluorescență și de fosforescență se observă o structură de linii foarte fină, descoperită de Șpolski, care prezintă secvențe caracteristice de linii (*efect Șpolski*). Fără îndoială, aceste secvențe aparțin moleculelor de hidrocarburi aromatice și sînt condiționate de vibrațiile lor; în același timp, asupra lor se resimte influența solventului care nu perturbă însă caracterul discret al spectrelor; cu această ocazie, din fiecare secvență se pot obține alte două sau mai multe secvențe.

O expunere mai detaliată a cercetării spectrelor moleculelor din cristale și soluții înghețate depășește cadrul acestei monografii.

Pentru explicarea spectrelor moleculelor simple și complexe trebuie utilizate metode diferite. În primul caz ne putem limita la metodele expuse în capitolele 21—23 și care se referă la vibrații apropiate de cele armonice; aci este necesar să ținem seama de individualitatea vibrațiilor din diverse molecule, fapt care conduce la o structură caracteristică a spectrelor electronice pentru fiecare moleculă dată sau pentru un tip dat de molecule. În cel de al doilea caz este natural să se utilizeze metodele statistice capabile să scoată în evidență regularitățile cărora li se supune molecula, privită ca un sistem cu un mare număr de grade de libertate de vibrație. Vibrațiile unei molecule complexe nu pot fi tratate nici cel puțin aproximativ ca vibrații armonice; interacțiunea dintre vibrațiile normale joacă un rol hotărîtor și duce la o mișcare de vibrație complexă, cu care prilej, în conformitate cu reprezentările intuitive, are loc o continuă redistribuție a energiei între diverse legături. Caracterul statistic al proceselor de vibrație din molecule complicate duce la regularități generale în spectrele unor asemenea molecule. Unele probleme de spectroscopie ale moleculelor complicate vor fi tratate în ultimele paragrafe ale acestui capitol (§ 27.4 și 27.5).

Clasificarea moleculelor în simple, complicate și semicomplicate, făcută pe baza comparării timpului de redistribuire a energiei de vibrație cu timpul de viață al stărilor electronice excitate, a fost propusă de Neporent [375], care a efectuat o serie de importante cercetări experimentale cu privire la fluorescența moleculelor organice complicate în stare de vapori [377]. Cercetări teoretice fundamentale cu privire la spectroscopia moleculelor complicate au fost efectuate de către Stepanov. O serie de rezultate ale acestor cercetări, prezentate extrem de succint în cele ce urmează, sînt expuse în amănunt în monografia lui *Luminescența moleculelor complexe* [106].

Poziția sistemului de bande electronice de vibrație înguste pentru molecule simple și a bandei continue largi pentru molecule complicate este determinată de frecvența tranziției pur electronice. Aceste frecvențe sînt diferite pentru molecule diferite; în cazul unei molecule cu o structură complicată, ele pot fi caracteristice pentru anumite părți ale moleculei, analog frecvențelor caracteristice ale vibrațiilor. În particular, foarte importantă este prezența, la o serie întreagă de molecule organice, a unor

tranziții electronice între nivelul fundamental și cel profund excitat, caracteristice pentru anumite grupuri de atomi și care condiționează absorbția selectivă a moleculei în diverse porțiuni ale domeniului vizibil din spectru. O asemenea absorbție conduce la o colorare a combinațiilor în cauză. Grupurile care condiționează *colorarea* unei combinații organice se numesc *cromofori*. De obicei, acest termen se aplică și grupurilor care condiționează absorbția selectivă în infraroșul apropiat (pînă la 10 000 Å) și în domeniul ultraviolet obișnuit al spectrului (pînă la 2 000 Å). În felul acesta, absorbția grupurilor cromofore corespunde tranzițiilor electronice de pe nivelul electronic fundamental pe altele mai înalte, pentru a căror excitare este necesară o energie cuprinsă aproximativ între 1 și 6 eV. Asemenea nivele se obțin în cazul existenței unor electroni π ușor excitabili; grupurile cromofore sînt cele care conțin legături duble și triple. Cel mai simplu exemplu de grup cromofor îl oferă gruparea etilenică $>C=C<$, avînd un maxim de absorbție în preajma lui 2 000 Å, și gruparea carbonilică $>C=O$, cu un maxim de absorbție situat aproximativ la 2 700 Å. O importanță deosebită prezintă colorarea moleculelor cu electroni π nelocalizați, corespunzători existenței (în conformitate cu schema de valență din chimie) a unor legături duble conjugate. Pentru sistemele electronice π conjugate se poate produce (datorită apropierii dintre nivelul fundamental și cel excitat) o colorare în domeniul vizibil al spectrului. O dată cu creșterea dimensiunilor sistemului conjugat (de exemplu a lungimii lanțului din moleculele polienelor) are loc o apropiere a nivelelor și o deplasare a absorbției înspre domeniul lungimilor de undă mari *. În general, asupra poziției bandelor de absorbție ale cromoforilor exercită influență structura moleculei și în particular lipsa din ea a grupurilor care să interacționeze cu grupurile cromofore. Grupurile care în urma interacțiunii cu cromoforii duc la o intensificare a absorbției și la o deplasare a acesteia înspre domeniul lungimilor de undă mari (intensificarea colorării) poartă denumirea de grupuri *auxocrome* **.

Diversele tranziții electronice din molecule poliatomice au o probabilitate diferită. În cazul existenței simetriei au loc reguli de selecție. În cazul tranzițiilor de dipol (tranziții *permise*, vezi p. 132 și 586) între nivelul total simetric (în particular nivelul total simetric fundamental) și nivelele cu simetrie diferită, regulile de selecție sînt aceleași ca și pentru frecvențele fundamentale de vibrație, date în tabelele 22.1—22.11. *Sînt permise acele tranziții pentru care simetria componentei considerate a momentului de dipol coincide cu simetria nivelului energetic electronic excitat* (vezi p. 809). Pentru tranzițiile dintre două nivele parțial simetrice, sînt permise tranzițiile pentru care simetria componentei considerate a momentului de dipol coincide cu simetria rezultantă a nivelelor electronice ce se combină; simetria rezultantă pentru stările degenerate se determină în acest caz în conformitate cu tabela 23.1. Pentru tranzițiile magnetice de dipol și cele de cvadripol,

* Vezi formula aproximativă (26.29) (p. 970), aplicabilă pentru tranziția de pe nivelul fundamental pe primul excitat.

** În lucrarea de față nu avem posibilitatea să ne oprim mai în amănunt asupra teoriei colorării, căreia îi sînt consacrate numeroase cercetări. Trimiteri la aceste cercetări se pot găsi în monografiile lui Terenin [99] și Förster [98].

regulile de selecție sînt analoge, numai că în locul componentelor P_λ ale momentului de dipol trebuie luate componentele μ_λ ale momentului magnetic și componentele $Q_{\lambda\mu}$ ale momentului de cvadripol (care se bucură de aceleași proprietăți ca și componentele $\alpha_{\lambda\mu}$ ale tensorului de polarizabilitate).

Lucrul acesta se demonstrează în același mod ca pentru tranzițiile de vibrație (vezi p. 813 și urm.), cu singura deosebire că nu este necesar să se treacă de la proprietățile de simetrie ale coordonatelor de vibrație la proprietățile de simetrie ale funcțiilor de undă, deoarece se consideră de la început proprietățile de simetrie ale funcțiilor $\psi_{n''}$ și $\psi_{n'}$ pentru stările electronice ce se combină. Pentru starea total simetrică, $\psi_{n''}$ este invariant și componentele momentului de dipol P_λ trebuie să se transforme în același mod ca funcțiile $\psi_{n'}$ pentru starea excitată, adică în conformitate cu aceeași reprezentare nereductibilă ($\Gamma_{n''} = \Gamma_0$, $\Gamma_{n''} \times \Gamma_p = \Gamma_0 \times \Gamma_p = \Gamma_p$ și numai pentru $\Gamma_{n'} = \Gamma_p$ produsul $\Gamma_p \times \Gamma_{n'}$ conține Γ_0). Pentru tranzițiile dintre stările electronice care aparțin tipurilor de simetrie parțial simetrice, produsul ortogonal $\Gamma_{n''} \times \Gamma_{n'}$ al reprezentărilor $\Gamma_{n''}$ și $\Gamma_{n'}$ pentru stările ce se combină trebuie să conțină reprezentarea Γ_p, conform căreia se transformă componentele momentului de dipol. Pentru tranzițiile magnetice de dipol și cele de cuadripol, Γ_p trebuie înlocuit prin Γ_μ sau Γ_ϑ, adică în locul transformării componentelor vectorului polar trebuie considerate transformările componentelor vectorului axial (pseudovectorului) și a tensorului simetric respectiv.

Drept exemplu de aplicare a regulilor de selecție formulate poate servi molecula XY_2 cu simetria C_{2v}. În conformitate cu tabela 22.1 (vezi p. 777), starea fundamentală avînd tipul de simetrie A_{12} se poate combina cu stările excitate avînd tipurile de simetrie A_1, B_1 și B_2, iar tranziția A_2—A_1 este interzisă. Stările B_1 și B_2 nu se pot combina, deoarece în cazul lor simetria rezultantă va fi A_2 (în cazul operației $C_2(-1) \cdot (-1) = 1$ și în cazul operației $\sigma^{(2)} 1 \cdot (-1) = -1$, ceea ce dă A_2), în timp ce componentele P_z, P_x și P_y ale momentelor de dipol se bucură de simetria A_1, B_1 și B_2. De aici rezultă că pentru radicalul NH_2 (vezi (26.36) și (26.38)) tranziția $^2B_2 - {}^2B_1$ este interzisă și este permisă numai tranziția $^2A_1 - {}^2B_1$.

În afară de regulile de selecție determinate de apartenența nivelelor electronice la anumite tipuri de simetrie posibile pentru grupul punctual considerat, un rol important îl joacă regula de selecție aproximativă $\Delta S = 0$, care interzice tranzițiile dintre nivele cu multiplicități diferite, adică tranzițiile de intercombinație. În particular sînt interzise tranzițiile pentru molecule cu număr par de electroni între starea fundamentală de singleți și starea excitată de tripleți. De aceea cea mai joasă dintre aceste stări este metastabilă; existența unei asemenea stări metastabile de tripleți permite să se explice un mare număr de fapte referitoare la moleculele organice complicate.

În 1943 Terenin a formulat pentru întîia oară ipoteza cum că stările metastabile ale moleculelor excitate de coloranți sînt stări de tripleți [368]; în 1945, la aceeași concluzie a ajuns independent de primul și Lewis [369]. Terenin a reușit să explice în mod convingător o serie de proprietăți optice ale coloranților pe baza imaginii stărilor metastabile de tripleți (stări biradiale *). Rezultatele cercetărilor lui Terenin sînt expuse în monografia lui *Fotochimia coloranților* [99].

În studiul spectrelor electronice ale moleculelor poliatomice, un rol esențial îl joacă procesele de disociere ale moleculelor. Aici este de asemenea

* Denumite astfel ca urmare a valorii $S = 1$ a spinului, de două ori mai mare decît pentru stările radicalilor cu spinul $S = \frac{1}{2}$ (doi electroni nepereche în locul unuia).

posibilă disocierea moleculei cu ocazia absorbției unui foton a cărui energie este suficientă și depășește suma dintre energia de excitare electronică și energia de disociere a stării electronice excitate corespunzătoare (vezi (25.41)). Cu acest prilej apare o absorbție continuă, analogă continuurilor din spectrele moleculelor biatomice, adiacente limitelor de disociere. Absorbția continuă de acest tip trebuie deosebită de absorbția continuă, legată de succesiunea continuă a nivelelor de rotație-vibrație din cazul stărilor electronice stabile ale moleculelor complexe (vezi mai sus). Totuși, nu totdeauna se reușește să se deosebească experimental cele două tipuri diferite de absorbție continuă.

În cazul moleculelor poliatomice, ca și în cazul celor biatomice, în afara disocierii este posibilă și *predisocierea* (vezi [361]). Observarea predisocierii este îngreuiată de complexitatea structurii spectrelor electronice ale moleculelor poliatomice, iar în cazul spectrelor continue de absorbție și emisie acest efect nu poate fi observat experimental. Totuși, o dată cu creșterea numărului gradelor de libertate de vibrație din molecule, rolul disocierii trebuie să crească, deoarece crește numărul modurilor în care aceasta poate fi realizată. Procesele de predisociere pot fi esențiale (în afară de procesele de disociere directă ce însoțesc absorbția fotonului) în cazul proceselor fotochimice a căror primă etapă este fotodisocierea.

Aici am analizat pe scurt unele probleme generale referitoare la spectrele electronice ale moleculelor poliatomice. Trebuie subliniat că expunerea în acest paragraf și în următoarele a acestei probleme de mare actualitate și în continuă dezvoltare este foarte sumară și schematică. O tratare mai amănunțită a cercetărilor teoretice și experimentale privitoare la spectrele electronice ale moleculelor poliatomice ar necesita redactarea unei monografii aparte.

§ 27.2. PRINCIPIUL LUI FRANK ȘI CONDON PENTRU MOLECULELE POLIATOMICE

În cazul moleculelor poliatomice este valabil și joacă un rol important principiul lui Franck și Condon descris de noi în § 25.2. (p. 901) pentru cazul moleculelor diatomice, pentru care a fost dată prima lui formulare. Principiul lui Franck și Condon permite să se înțeleagă o serie de particularități din spectrele moleculelor poliatomice atît simple, cît și complicate*.

În conformitate cu acest principiu, pntru moleculele poliatomice cele mai probabile sînt tranzițiile electronice de vibrație corespunzătoare configurației momentane neschimbate a nucleelor în ipoteza vitezei acestora egale cu 0. Aplicabilitatea principiului lui Franck și Condon la moleculele poliatomice este o consecință a faptului că în cazul acestora, ca și în cazul

* Generalizarea principiului lui Frank și Condon pentru moleculele poliatomice și analiza amănunțită a cazurilor posibile au fost efectuate în 1933 de către Herzberg și Teller [359] (vezi și [96]); considerații suplimentare au fost formulate de către Dușinski [359 *a*].

moleculelor biatomice, tranziția electronică se produce foarte rapid și poziția relativă, ca și viteza nucleelor, în intervalul de timp cît durează tranziția nu reușesc să se schimbe. Cele mai probabile sînt cu acest prilej tranzițiile ce se fac la viteze mici ale nucleelor, corespunzătoare pozițiilor apropiate de punctele de întoarcere ale mișcării clasice; molecula în vibrație rămîne în aceste poziții timpul cel mai îndelungat (vezi § 20.2, p. 686).

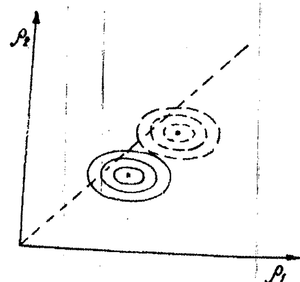


Fig. 27.2. – Suprafețele potențiale pentru vibrațiile de valență ale unei molecule triatomice liniare de tip XYZ.

Ilustrarea grafică a principiului lui Franck și Condon poate fi dată pentru cazul vibrațiilor de valență ale moleculei triatomice liniare XYZ, luînd după axele x și y distanțele variabile ρ_1 și ρ_2 dintre atomii X și Y și atomii X și Z (X – atomul central, $\rho_1 = \rho_{XY}$, $\rho_2 = \rho_{XZ}$, vezi fig. 23.5 *b*, p. 831), iar după axa z energia potențială a moleculei (adică energia electronică corespunzătoare nucleelor fixe) $U(\rho_1, \rho_2)$. Pentru fiecare stare electronică obținem o suprafață potențială avînd un minim pentru anumite valori $\rho_1 = \rho_{10}$ și $\rho_2 = \rho_{20}$. Reprezentarea a două asemenea suprafețe, văzute de sus, este dată în figura 27.2, în care se arată liniile de egală înălțime. Pentru una dintre suprafețe, corespunzătoare stării electronice inferioare cu un minim la $\rho_1'' = \rho_{10}''$, $\rho_2'' = \rho_{20}''$, sînt duse linii pline, iar pentru cealaltă suprafață, corespunzătoare stării electronice superioare, cu un minim la $\rho_1' = \rho_{10}'$, $\rho_2' = \rho_{20}'$ linii punctate. Avem două gropi de potențial. Diferența

$$U'(\rho_{10}', \rho_{20}') - U''(\rho_{10}'', \rho_{20}'') = \varepsilon_{el}(\rho_{10}', \rho_{20}') - \varepsilon_{el}(\rho_{10}'', \rho_{20}'') = E_{el}' - E_{el}'' = \Delta E_{el} \quad (27.1)$$

determină frecvența tranziției pur electronice. Din punct de vedere clasic, pentru o anumită energie de vibrație avem o mișcare într-un domeniu limitat de linia de egală înălțime, corespunzătoare valorii acestei energii. Cele mai probabile sînt tranzițiile corespunzătoare liniilor verticale care unesc punctele suprafețelor potențiale considerate, dispuse unul sub celălalt analog modului în care se procedează pentru două curbe potențiale, situate una sub alta, în cazul moleculelor biatomice (vezi fig. 25.3, p. 902).

Pentru o moleculă cu r grade de libertate de vibrație, din punct de vedere geometric energia potențială reprezintă o suprafață r-dimensională în spațiul cu $r + 1$ dimensiuni (vezi § 17.3, p. 569), de aceea pentru $r \geqslant 3$ nu mai este posibilă o reprezentare intuitivă. Din fericire, rezultatele noi cele mai importante ale aplicării principiului lui Franck și Condon la molecule poliatomice, diferite de rezultatele aplicării lui la cele biatomice, pot fi ilustrate cu ajutorul unei diagrame bidimensionale de tipul celei din figura 27.2, iar în cazul considerării dependenței energiei potențiale de una dintre coordonatele normale ξ_i putem utiliza diagramele $U = U(\xi_i)$ analoge diagramelor $U = U(q) = U(\rho - \rho_e)$ din cazul moleculelor biatomice.

Să analizăm acum care anume sînt rezultatele noi care decurg pentru moleculele poliatomice din principiul lui Franck și Condon. Aceste rezultate sînt legate de clasificarea vibrațiilor moleculei în total simetrice și parțial simetrice. Păstrarea cu ocazia tranziției a configurației momentane a nucleelor înseamnă în același timp și *păstrarea simetriei ei*. Deosebit de important este cazul în care în timpul tranziției configurația inițială este total simetrică, adică se bucură de simetria configurației normale. Aceasta are loc cu ocazia tranzițiilor din starea de vibrație de zero, în particular cu ocazia absorbției în starea electronică – de vibrație fundamentală, în care se găsește marea majoritate sau chiar covîrșitoarea majoritate a moleculelor, aflate la temperaturi nu prea înalte. Configurația inițială este total simetrică și în cazul cînd în starea inițială sînt excitate numai vibrațiile total simetrice. În cazul unei configurații inițiale total simetrice, și configurația finală este total simetrică și de aceea cu ocazia tranziției în conformitate cu principiul lui Franck și Condon se excită vibrațiile total simetrice. Cele mai probabile sînt în acest caz, tranzițiile care față de vibrațiile total simetrice corespund invarianței distanțelor dintre nuclee. Dacă este posibilă numai o singură vibrație total simetrică, cum ar fi de exemplu, pentru molecula CO_2 (cu simetria $D_{\infty h}$) sau pentru molecula CH_4 (cu simetria T_d), energia potențială este o funcție de $\rho_0 + c\xi_A$, unde ρ_0 este distanța de echilibru pentru C–O sau C–H, iar ξ_A este coordonata total simetrică (c este un coeficient de proporționalitate). Într-adevăr, energia potențială este o funcție a distanțelor echivalente $\rho_i = \rho_0 + q_i$, unde q_i este variația legăturilor echivalente C=O sau C–H ($i = 1,2$ și, respectiv, $i = 1, 2, 3, 4$). Prin urmare, pentru vibrația total simetrică $q_1 = q_2 = \ldots = q_k = q_A = c\xi_A$ și, prin urmare, $\rho_i = \rho_0 + c\xi_A$.

Pentru stările electronice total simetrice, funcțiile $U(\rho) = U'(\rho_0' + c\xi_A')$ și $U(\rho) = U''(\rho_0'' + c\xi_A'')$ se reprezintă prin niște curbe analoge curbelor de energie potențială din cazul moleculelor biatomice, cu minime în general deplasate unul față de celălalt ($\rho_0' \neq \rho_0''$) (vezi fig. 25.5, p. 903). Cele mai probabile tranziții corespund valorii neschimbate a lui ρ, adică liniilor verticale care unesc două curbe. În felul acesta există o analogie perfectă între vibrațiile total simetrice ale moleculelor poliatomice și vibrațiile moleculelor biatomice.

În cazul existenței a k vibrații total simetrice, trebuie considerate tranzițiile ce au loc pentru valori neschimbate ale celor k variabile care determină valorile posibile ale lui U și care depind de k coordonate normale de tip total simetric, de exemplu pentru molecula H_2O ($k = 2$) tranzițiile care corespund la valori neschimbate ale lungimii ρ a legăturilor OH ($\rho_1 = \rho_2 = \rho$) și a unghiului φ dintre aceste legături. În acest caz particular, $\rho = \rho_0 + cq_s = \rho_0 + c_1\xi_1 + c_2\xi_2$ și $\varphi = \varphi_0 + \alpha_s = \varphi_0 + d_1\xi_1 + d_2\xi_2$, unde ξ_1 și ξ_2 sînt coordonate total simetrice normale (vezi 23.13)). Minimele ambelor suprafețe potențiale sînt deplasate unul față de celălalt în general de-a lungul tuturor celor k axe și analogia cu cazul moleculelor biatomice se păstrează deși tratarea tranzițiilor posibile se complică din cauza creșterii numărului variabilelor.

În afară de tranzițiile dintre stările electronice în care (într-una sau în ambele) sînt excitate vibrațiile total simetrice, sînt posibile de asemenea și tranziții dintre stări în care sînt excitate vibrații parțial simetrice.

În cazul vibrațiilor parțial simetrice, în momentul trecerii atomilor prin pozițiile de echilibru, configurația este total simetrică și suprafețele potențiale pentru stările electronice ce se combină se deosebesc numai în raport cu cele pentru vibrațiile total simetrice. În raport cu vibrațiile parțial simetrice, suprafețele potențiale ale acestor stări au minime dispuse unul sub celălalt, analog situației ce are loc în cazul moleculelor biatomice cînd $\rho_0' = \rho_0''$ (vezi fig. 25.4, p. 902). În cazul aceleiași forme sau a uneia apropiate a suprafețelor potențiale în vecinătatea minimului, tranzițiile cele mai probabile sînt cele de tipul 0—0, 1—1, 2—2,... pentru care numerele cuantice de vibrație v ale vibrațiilor antisimetrice sînt aceleași; pe măsura creșterii lui $|\Delta v| = |v' - v''|$ probabilitatea tranzițiilor descrește. Dacă un asemenea caz nu este tipic pentru molecule biatomice (vezi p. 902), în cazul moleculelor poliatomice, în care există vibrații parțial simetrice (în această situație fiind toate moleculele care se bucură de simetrie, adică moleculele care nu aparțin grupului punctual C_1), el este fundamental, alături de cazul minimelor deplasate ale energiei potențiale. Primul caz (lipsa deplasării minimelor) are loc pentru vibrațiile parțial simetrice, cel de-al doilea caz (deplasarea minimelor) pentru vibrațiile total simetrice.

Vom analiza cele expuse mai sus utilizînd exemplul vibrațiilor de valență ale moleculei triatomice liniare simetrice XY_2. Spre deosebire de cazul în care atomul central X este legat cu atomi diferiți X și Z și energia potențială depinde în mod asimetric de ρ_1 și ρ_2 (adică de distanțele X—Y și X—Z), aici dependența energiei potențiale de ambele distanțe $X-Y^{(1)}$ și $X-Y^{(2)}$, pe care le vom nota tot cu ρ_1 și ρ_2, va fi aceeași. În locul graficului din figura 27.2 obținem graficul reprezentat în figura 27.3. Acest grafic este simetric în raport cu dreapta $\rho_1 = \rho_2$, iar distanțele de echilibru ρ_{10} și ρ_{20} sînt egale între ele (fapt în care și constă simetria configurației de echilibru a moleculei XY_2); în general, ele diferă însă pentru stări electronice diferite ($\rho_0'' \neq \rho_0'$, unde $\rho_0'' = \rho_{10}'' = \rho_{20}''$ și $\rho_0' = \rho_{10}' = \rho_{20}'$). În virtutea egalităților $\rho_1 = \rho_{10} + q_1$ și $\rho_2 = \rho_{20} + q_2$, dreapta $\rho_1 = \rho_2$ corespunde vibrațiilor simetrice $q_1 = q_2$, iar dreapta perpendiculară pe prima corespunde la $q_1 = -q_2$, adică vibrațiilor antisimetrice *. Putem obține graficele dependenței energiei potențiale de coordonata simetrică $q_s = \dfrac{q_1 + q_2}{2}$ și cea antisimetrică $q_a = \dfrac{q_1 - q_2}{2}$ (vezi (22.3)) dacă rotim axele $x = \rho_1$, $y = \rho_2$ ale graficului din figura 27.3 cu 45°, așa cum se arată în același grafic cu linii punctate. Luînd

$$\left.\begin{aligned} x' &= x\cos\varphi + y\sin\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}x + \frac{1}{\sqrt{2}}y, \\ y' &= -x\sin\varphi + y\cos\varphi = -\frac{1}{\sqrt{2}}x + \frac{1}{\sqrt{2}}y \end{aligned}\right\} \tag{27.2}$$

* Pentru a obține $q_1 = -q_2$ trebuie luat $\rho_1 = -\rho_2 + 2\rho_0$, și atunci $\rho_0 + q_1 = -\rho_0 - q_2 + 2\rho_0$ și $q_1 = -q_2$. Dreapta AA din figura 27.3 corespunde la $\rho_1 = -\rho_2 + 2\rho_0''$, adică $q_1'' = -q_2''$, iar dreapta BB la $\rho_1 = -\rho_2 + 2\rho_0'$, adică $q_1' = -q_2'$.

și făcînd substituția $x = \rho_1 = \rho_0 + q_1$, $y = \rho_2 = \rho_0 + q_2$, obținem

$$\begin{aligned} x' &= (\rho_0 + q_1)\frac{1}{\sqrt{2}} + (\rho_0 + q_2)\frac{1}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}\left(\rho_0 + \frac{q_1 + q_2}{2}\right) = \sqrt{2}\,(\rho_0 + q_s), \\ y' &= -(\rho_0 + q_1)\frac{1}{\sqrt{2}} + (\rho_0 + q_2)\frac{1}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}\,\frac{q_2 - q_1}{2} = -\sqrt{2}\,q_a. \end{aligned} \tag{27.3}$$

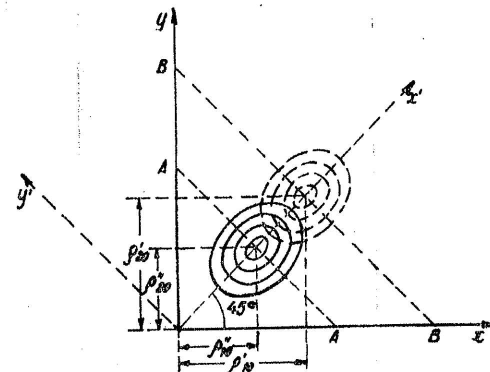


Fig. 27.3. — Suprafețele potențiale pentru vibrațiile de valență în cazul unei molecule triatomice liniare de tip XY_2.

Introducînd coordonatele normale, cea total simetrică $\xi_1 = q_s$ (corespunzătoare simetriei A_{1g} pentru molecula liniară de tip XY_2) și cea parțial simetrică $\xi_2 = -q_a$ (cu simetria A_{1u}) și notînd $\frac{1}{\sqrt{2}}x' = u$ și $\frac{1}{\sqrt{2}}y' = v$, obținem în cele din urmă

$$u = \rho_0 + \xi_1, \quad v = \xi_2. \tag{27.4}$$

Factorul $\sqrt{2}$ ar fi lipsit în cazul folosirii coordonatelor normate de simetrie (22.5) (în cazul de față ele ar coincide cu coordonatele normale) $q_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2)$ și $q_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2)$ și înlocuirii constantei ρ_0 prin constanta $\sqrt{2}\rho_0$. Evident, semnul coordonatei q_a din (27.3) nu este esențial, deoarece inversarea lui înseamnă numai alegerea fazei vibrațiilor, modificată cu π.

În conformitate cu diagrama din figura 27.3, energia potențială depinde în mod diferit de coordonatele $u = \rho_0 + \xi_1$ și $v = \xi_2$. În cazul $v = \xi_2 = 0$ pentru energia potențială, ca funcție de u, pentru stările electronice inferioară și superioară, obținem curbe asimetrice cu poziții de echilibru diferite $u = \rho_0''$ și $u = \rho_0'$ (fig. 27.4 *a*, analog cu fig. 25.5). În cazul unui $u = \text{const}$, pentru v se obțin curbe simetrice cu o poziție de echilibru la $v = \xi_2 = 0$ (fig. 27.4 *b*, analog cu fig. 25.4). În felul acesta există

într-adevăr o deosebire substanțială între vibrațiile total simetrice și cele parțial simetrice.

Trebuie subliniat că suprafețele de potențial se bucură numai de o simetrie față de coordo-natele normale parțial simetrice. În cazul diagramei din figura 27.2, pentru fiecare dintre cele două gropi de potențial se pot găsi coordonate normale corespunzătoare unor anumite combi-nații liniare ale coordonatelor de vibrație $q_1 = \rho_1 - \rho_{10}$ și $q_2 = \rho_2 - \rho_{20}$ (în cazul general diferite

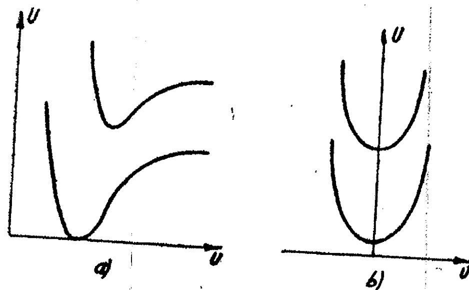


Fig. 27.4. — Curbele de energie potențială : *a* — pentru o vibrație simetrică ; *b* — pentru o vibrație antisimetrică.

pentru cele două gropi*). Acestea sînt coordonate total simetrice, iar energia potențială depinde de ele în mod asimetric. Numărul parametrilor independenți care determină configurația de echilibru a moleculei este în acest caz egal cu doi. Menționăm că numărul coordonatelor total simetrice coincide totdeauna cu numărul k al unor asemenea parametri independenți. Într-adevăr, dacă alegem o anumită configurație total simetrică, care nu coincide cu cea de echilibru, atunci, variind cele k coordonate independente de simetrie posibile pentru molecula dată și corespunzătoare vibrațiilor total simetrice, putem obține configurația de echilibru. În cazul moleculei H_2O este vorba de coordonatele

$$q_s = \frac{q_1 + q_2}{2} = \frac{(\rho_1 - \rho_{10}) + (\rho_2 - \rho_{20})}{2} \text{ și } \alpha_s = \alpha = \varphi - \varphi_0. \quad (27.5)$$

Variind aceste coordonate, putem obține (luîndu-le ca fiind nule) din oricare configurație simetrică una de echilibru și, invers, dintr-o configurație de echilibru, luînd diverse valori pentru q_s și α_s, putem obține orice altă configurație simetrică.

Pînă în prezent am analizat tranzițiile dintre stările electronice pentru care simetria configurației de echilibru este aceeași. Sînt posibile însă și cazurile în care cu ocazia excitării moleculei se schimbă simetria configurației ei de echilibru (vezi p. 979). Aceasta duce la o creștere a numărului de tranziții electronice de vibrație posibile în conformitate cu principiul lui Franck și Condon. Sînt posibile tranzițiile pentru care vibrațiile în ambele stări ce se combină se bucură de proprietăți de simetrie comune pentru aceste stări. De exemplu, dacă pentru ambele stări configurația de echilibru are un plan de simetrie, atunci din starea electronică de vibrație în care sînt excitate vibrațiile, simetrice față de plan, sînt posibile tranzițiile

* Din punct de vedere geometric ele corespund secțiunilor normale principale ale gropilor de potențial în punctele de minim.

într-o stare electronică de vibrație în care sînt excitate vibrații cu aceeași simetrie.

Creșterea numărului de tranziții posibile ca urmare a reducerii simetriei uneia din stările electronice ce se combină va avea loc pentru stările degenerate ale moleculelor simetrice neliniare, atunci cînd aceste stări, ca urmare a instabilității lor (vezi § 26.1, p. 942), se despică și se obțin configurații de echilibru cu o simetrie mai joasă. Cu acest prilej are loc o complicare corespunzătoare a spectrului (vezi [96], p. 92).

Toate consecințele principiului lui Franck și Condon analizate în acest paragraf pot fi fundamentate printr-o tratare cuantică conform căreia funcția de undă a moleculei se reprezintă aproximativ sub forma produsului $\psi_{el}(x)\,\psi_{vibr}(\rho)$ și probabilitățile tranzițiilor electronice de vibrație se determină prin valorile integralei de suprapunere $\int \psi'^*_{vibr}(\rho)\,\psi''_{vibr}(\rho)\,d\rho$ (vezi § 17.6, p. 585, și § 25.2, p. 904).

Transcriind integrala de suprapunere sub forma

$$\int \psi'^*_{vibr}(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_r)\,\psi''_{vibr}(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_r)\,d\rho_1\,d\rho_2 \ldots d\rho_r, \quad (27.6)$$

unde integrarea se face după toate cele $r = 3N - 6$ (sau $3N - 5$ pentru molecule liniare) grade de libertate, observăm că integrala este mare dacă pentru aceleași valori ale întregului ansamblu de coordonate de vibrație $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_r$, într-un domeniu destul de mare de variație a lor, produsul $\psi'^*_{vibr}\,\psi''_{vibr}$ ia valori mari. Cu alte cuvinte, este esențială suprapunerea funcțiilor de undă în spațiul r — dimensional. Funcțiile de undă de vibrație pot fi reprezentate aproximativ ca niște produse de funcții de undă de vibrație corespunzătoare diverselor grade de libertate :

$$\psi'_{vibr}(\rho) = \psi_{v'_1}(\xi'_1)\,\psi_{v'_2}(\xi'_2) \ldots \psi_{v'_r}(\xi'_r), \quad \psi''_{vibr}(\rho) = \psi_{v''_1}(\xi''_1)\,\psi_{v''_2}(\xi''_2) \ldots \psi_{v''_r}(\xi''_r), \quad (27.7)$$

unde s-au introdus coordonatele normale

$$\xi'_1, \xi'_2, \ldots, \xi'_r \text{ și } \xi''_1\ \xi''_2, \ldots, \xi''_r.$$

Atunci integrala (27.6) se poate scrie sub forma

$$\int \psi^*_{v'_1}(\xi'_1)\,\psi^*_{v'_2}(\xi'_2) \ldots \psi^*_{v'_r}(\xi'_r)\,\psi_{v''_1}(\xi''_1)\,\psi_{v''_2}(\xi''_2) \ldots \psi_{v''_r}(\xi''_r)\,d\xi''_1\,d\xi''_2, \ldots, d\xi''_r. \quad (27.8)$$

Aici integrarea se face în raport cu coordonatele normale de vibrație ale stării electronice inferioare, prin care se exprimă coordonatele de vibrație normale ale stării electronice superioare. De exemplu, în cazul vibrațiilor de valență ale moleculei XY_2 tratat mai sus (vezi p. 990), integrarea trebuie efectuată după diversele valori ale coordonatelor u și v și, în conformitate cu (27.4), pentru stările ce se combină avem

$$u = \rho'_0 + \xi'_1,\ v = \xi'_2 \quad \text{și} \quad u = \rho''_0 + \xi''_1,\ v = \xi''_2, \quad (27.9)$$

de unde

$$\xi'_1 = \xi''_1 - (\rho'_0 - \rho''_0), \qquad \xi'_2 = \xi''_2. \quad (27.10)$$

Dacă vibrațiile de deformație nu sînt excitate, atunci (27.8) se reduce la

$$\int \psi_{v'_1}(\xi_1 - (\rho'_0 - \rho''_0))\,\psi_{v''_1}(\xi_1)\,d\xi_1 \int \psi_{v'_2}(\xi_2)\,\psi_{v''_2}(\xi_2)\,d\xi_2, \quad (27.11)$$

unde integrarea se efectuează după coordonatele $\xi_1 = \xi''_1$ și $\xi_2 = \xi''_2$. Din acest exemplu se vede că integrala (27.8) se descompune în factori care se referă la vibrații cu simetrii diferite *

* În cazul existenței a k vibrații cu aceeași simetrie cu factorul corespunzător conține integrarea în raport cu k coordonate și $\xi'_1 = \xi'_1(\xi''_1, \xi''_2, \ldots, \xi''_k)$, $\xi'_2 = \xi'_2(\xi''_1, \xi''_2, \ldots, \xi''_k), \ldots,$ $\xi'_k = \xi'_k(\xi''_1, \xi''_2, \ldots, \xi''_k)$.

63 — c. 168

şi că este esenţială suprapunerea funcţiilor de undă în fiecare dintre integrale în parte. Menţionăm că suprapunerea funcţiilor de undă în prima integrală corespunde figurii 27.4 *a* (vibraţii total simetrice), iar în cea de-a doua integrală figurii 27.4 *b* (vibraţii parţial simetrice). Pentru $v_2'' = 0$, cea de-a doua integrală este mare (şi apropiată de unitate) atunci cînd $v_2' = 0$ şi cele mai probabile sînt acele tranziţii $v_1'' \rightarrow v_1'$ (în particular tranziţia $v_1'' = 0 \rightarrow v_1'$) pentru care suprapunerea funcţiilor $\psi_{v_1'}$ şi $\psi_{v_1''}$ este mare.

Integrala de suprapunere (27.6), şi, prin urmare, integrala (27.8), este diferită de zero numai atunci cînd funcţiile de undă ψ'_{vibr} şi ψ''_{vibr} se bucură de aceeaşi simetrie. Aceasta duce la anumite reguli de selecţie. În particular, în cazul vibraţiilor antisimetrice se pot combina numai stările pentru care diferenţa $\Delta v_i = v_i' - v_i''$ este pară (vezi p. 811) *.

Menţionăm că regulile de selecţie deduse din tratarea proprietăţilor integralei (27.6) pot fi nerespectate dacă ipoteza cu privire la independenţa integralei (17.98) (vezi § 17.6, p. 585) de coordonatele de vibraţie, făcută cu ocazia trecerii de la (17.95) la (17.99), nu este justificată. Descompunerea momentului de dipol (17.96), $P_{n'n''}$, exprimat prin coordonate normale în raport cu aceste coordonate (vezi (23.5)) şi tratarea integralei de tipul $\int \psi'^*_{vibr}(\xi)\, \xi_i\, \psi''_{vibr}(\xi)\, d\xi$ permit să se găsească tranziţiile care devin posibile ca urmare a dependenţei lui $P_{n'n''}(\xi)$ de coordonata normală corespunzătoare ξ_i [96].

În încheierea acestui paragraf trebuie subliniat în general că la tratarea tranziţiilor posibile trebuie să fim foarte atenţi la valabilitatea aproximărilor făcute. În primul rînd se face ipoteza cu privire la valoarea mică a interacţiunii mişcării electronice cu cea de vibraţie, fapt care permite să se reprezinte funcţia de undă $\psi(x, \rho)$ sub forma $\psi_{el}(x, \rho)\, \psi_{vibr}(\rho)$. Această ipoteză se bazează pe faptul că mişcarea nucleelor se face mult mai lent decît mişcarea electronilor (de aici rezultă posibilitatea de a trata mişcarea electronilor în ipoteza nucleelor fixe). De aceea ne putem aştepta ca ipoteza în cauză să fie valabilă atît în cazul moleculelor simple, cît şi în cazul celor complicate, şi în cazurile concrete trebuie apreciată numai valoarea micilor corecţii. Ipoteza privind independenţa momentului de dipol al tranziţiei electronice $\mathbf{P}_{n'n''}(\rho)$ de coordonatele de vibraţie ρ este o aproximaţie grosieră şi luarea în considerare a dependenţei lui $\mathbf{P}_{n'n''}(\rho)$ de ρ poate fi foarte importantă, mai ales în cazul unor rezerve mari de energie de vibraţie. Apoi ipoteza privind posibilitatea separării funcţiei de vibraţie totale $\psi_{vibr}(\rho)$ în cofactori care să depindă de diverse coordonate normale sau de grupuri de coordonate este aproximativ valabilă numai în cazul unor rezerve mici de energie de vibraţie, cînd abaterile de la armonicitate sînt mici. În cazul unor rezerve mari de energie de vibraţie, interacţiunea dintre diversele vibraţii poate fi atît de mare, încît introducerea coordonatelor normale îşi pierde în general sensul său fizic. Totuşi, chiar în cazul unei energii de vibraţie apreciabile, distribuite după un număr mare de grade de libertate de vibraţie, interacţiunea în starea electronică dată dintre mişcarea electronică şi cea de vibraţie este mică ca urmare a valorii mici a vitezei de mişcare a nucleelor [360]. Altfel se prezintă lucrurile în ceea ce priveşte interacţiunea dintre stări electronice diferite. În cazul unor energii de vibraţie mari, poate creşte considerabil probabilitatea tranziţiilor neradiative dintre stări electronice diferite şi, la limită, îşi pierde în general sensul tratarea acestor stări ca independente nici chiar în aproximaţia de zero (vezi [106], cap. 5 § 3).

* Pentru cazul unei vibraţii de tipul de simetrie dat. În cazul general $\Sigma \Delta v_i$, trebuie să fie pară în raport cu toate vibraţiile antisimetrice de tipul de simetrie dat.

§ 27.3. EXEMPLE DE SPECTRE ELECTRONICE ALE CELOR MAI SIMPLE MOLECULE POLIATOMICE

Vom analiza cîteva exemple de spectre electronice ale celor mai simple molecule poliatomice, începînd cu cele triatomice.

Drept exemple de spectre ale moleculelor triatomice liniare pot servi spectrele moleculelor HgX_2, unde X este un atom de halogen. Aceste molecule au un spectru electronic de absorbţie situat în domeniul ultravioletului depărtat, sisteme caracteristice de bande obţinîndu-se pentru $HgCl_2$, între 1 670 şi 1 730 Å, pentru $HgBr_2$ între 1 813 şi 1 861 Å şi pentru HgJ_2 între 2 066 şi 2 108 Å. Structura acestor sisteme de bande este în concordanţă cu regulile de selecţie pentru vibraţiile parţial simetrice, $\Delta v = 0, 2, 4, \ldots$ (vezi p. 994). Se observă tranziţii din stări electronice de vibraţie inferioare, pentru care variaţiile numărului cuantic v_1 a vibraţiei total simetrice pot fi atît pare, cît şi impare, iar variaţiile numărului cuantic v_2 ale vibraţiei de deformaţie parţial simetrică numai pare. În figura 27.5 este prezentată schema tranziţiilor ce se observă la molecula $HgCl_2$ [362]. Pentru starea electronică inferioară, valorile frecvenţelor de vibraţie sînt $\nu_1'' = 365$ cm^{-1}, $\nu_2'' = 70$ cm^{-1} şi pentru starea electronică superioară $\nu_1' = 289$ cm^{-1}, $\nu_2' = 65$ cm^{-1}; diferenţele $|\Delta v_1|$ pentru diversele bande sînt cuprinse între 0 şi 5, iar $|\Delta v_2|$ ia numai valorile 0 şi 2. Pentru $HgBr_2$ şi HgJ_2, spectrele sînt analoge, numai că frecvenţele vibraţiilor se micşorează o dată cu creşterea masei atomilor de halogen; ele sînt $\nu_1'' = 229$ cm^{-1}, $\nu_2'' = 41$ cm^{-1}, $\nu_1' = 194$ cm^{-1}, $\nu_2' = 36$ cm^{-1} pentru $HgBr_2$ şi $\nu_1'' = 156$ cm^{-1}, $\nu_2'' = 33$ cm^{-1}, $\nu_1' = 129$ cm^{-1}, $\nu_2' = 30$ cm^{-1} pentru HgJ_2. În starea electronică superioară, ca de regulă, frecvenţele vibraţiilor sînt mai mici decît în starea inferioară.

Pentru moleculele izoelectronice liniare CO_2 şi N_2O, bandele de absorbţie sînt continue şi se găsesc la lungimi de undă mai mici de 1 700 şi respectiv, 3 000 Å; molecula poate disocia (în CO + O şi respectiv, N_2+O). Domeniile, de absorbţie diferite pentru moleculele izoelectronice se explică în mod natural pe baza considerării orbitalilor moleculari ai acestor molecule (vezi mai sus, § 26.5, p. 978). Pentru CO_2, în emisie, se obţine de asemenea un sistem de bande discrete, situate în domeniul 6 000—3 000 Å; ele se observă în flacăra oxidului de carbon CO. Aceste bande pot fi interpretate ca fiind corespunzătoare tranziţiei dintre nivele electronice excitate [363]. Sisteme de bande discrete în emisie se obţin şi pentru ionul CO_2^+; ele se observă în descărcările în CO_2. În afara bandelor fundamentale de la 2 892 şi 2 896 Å, corespunzătoare tranziţiei $^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$ (unde $^2\Pi_g$ este starea electronică fundamentală) există un sistem de bande mai puţin intens, care se întinde între 5 000 şi 2 900 Å [363], [96], [358] şi care corespunde tranziţiei $^2\Pi_u - {}^2\Pi_g$.

Pentru o serie de molecule triatomice neliniare se observă, pe lîngă domeniile de absorbţie continuă, şi sisteme de bande discrete. Pentru molecula H_2O s-au găsit două sisteme de bande în domeniul lungimilor de undă mai mici de 1 200 Å, ceea ce este în acord cu structura electronică a

moleculei (vezi § 26.5, p. 978). Printre moleculele triatomice neliniare care absorb în domeniul vizibil al spectrului trebuie menționată molecula NO_2, cu un sistem de bande de absorbție care se întinde, cu o intensitate din ce în ce mai mică, de la 4 000 la 7 000 Å. Un sistem de bande de absorbție în domeniul vizibil prezintă de asemenea molecula de ozon O_3.

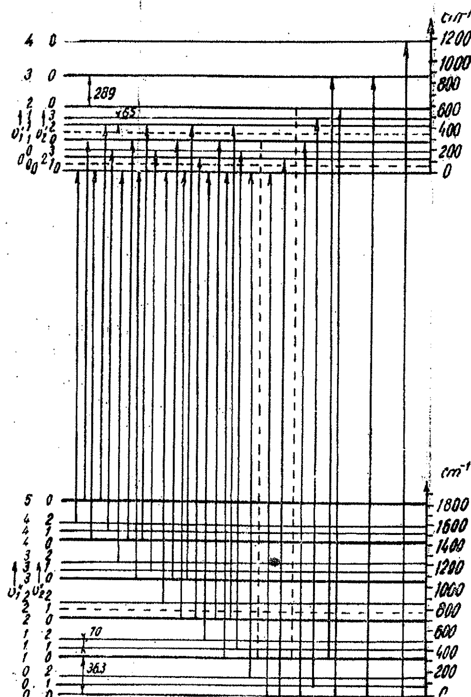


Fig. 27.5. — Schema tranzițiilor electronice de vibrație pentru molecula $HgCl_2$.

Dintre spectrele moleculelor tetraatomice, un interes apreciabil prezintă spectrul moleculei de formaldehidă, H_2CO, care conține grupa cromoforă simplă $> C = O$. În acest caz se observă sisteme de bande discrete atît în absorbție, în domeniul lungimilor de undă mai mici de 3 750 Å, cît și în fluorescență ; bandele de fluorescență, studiate de către Brand [364], se întind și în domeniul vizibil al spectrului.

O discuție amănunțită asupra spectrului moleculei H_2CO se poate găsi la Walsh. În afara stărilor electronice în care molecula este plană, trebuie ținut seama și de stările electronice în care molecula nu mai are o formă plană, ci una piramidală. În acest caz devine esențială corespondența dintre stările formei plane și cele ale formei neplane ale moleculei, caracterizată printr-o diagramă de tipul celei din fig. 26.21 (vezi p. 977).

Spectre de bande discrete în absorbție și emisie se observă pentru o serie întreagă de molecule care conțin cinci sau mai mulți atomi. Însă pentru moleculele pentaatomice tetraedrice de tip XY_4 sînt caracteristice domenii continue de absorbție și emisie, fapt care se explică în mod natural prin instabilitatea stărilor degenerate ale acestor molecule (vezi § 26.1, p. 942). Starea electronică fundamentală a acestor molecule trebuie să fie starea total simetrică A_1. În conformitate cu tabela 22.10 (p. 794), în radiația de dipol sînt permise numai tranzițiile în stări electronice triplu degenerate de tipul F_2. Din cauza instabilității acestor stări (pentru configurația simetrică a nucleelor) se obțin fie stări stabile cu configurații asimetrice ale nucleelor, fie, în general, stări nestabile. În primul caz, în conformitate cu principiul lui Franck și Condon, în absorbție are loc excitarea vibrațiilor parțial simetrice ale stării electronice superioare și se poate obține un spectru continuu, caracteristic pentru molecule complicate (vezi § 27.1, p. 983) ; dacă se reușește să se observe structura, ea este foarte complicată și foarte greu de rezolvat. În cel de-al doilea caz, în absorbție, are loc o disociere a moleculei. Astfel, fotodisocierea moleculei de metan se observă ca urmare a acțiunii radiației ultraviolete de lungime de undă mică.

În cazul moleculelor de etan C_2H_6, diboran B_2H_6 și disilan Si_2H_6, care se bucură de simetria D_{3d}, absorbția continuă în domeniul ultravioletului depărtat poate fi de asemenea explicată ca fiind un rezultat al tranzițiilor din starea electronică fundamentală cu simetria A_{1g} în starea electronică excitată nestabilă A_{1g}, care, pentru configurația simetrică a nucleelor, ar fi corespuns tipului de simetrie dublu degenerat E (vezi tabela 22.5).

Spectre electronice de vibrație destul de caracteristice în domeniul ultraviolet al spectrului prezintă moleculele de benzen și o serie de derivați ai acestuia. Pentru molecula de benzen se observă bande de tipul $\pi - \pi^*$, corespunzătoare tranzițiilor dintre starea fundamentală $(a_{2u})^2 (e_{1g})^4 \, {}^1A_g$ și stările excitate ale configurației $(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 e_{2u}$, care dă termeni de singleți și de tripleți (vezi fig. 26.22, p. 980). În conformitate cu regulile de selecție, valabile pentru moleculele cu simetria D_{6h} (vezi tabela 22.8), starea A_{1g} se combină cu stările E_{1u} și se obțin bande destul de intense ${}^1E_{1u} - {}^1A_{1g}$, situate în domeniul 1 800 Å și bande de intercombinație foarte slabe, ${}^3E_{1u} - {}^1A_{1g}$, situate în preajma lui 3 500 Å. În afară de acestea se observă bande ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ în domeniul 2 500 Å și ${}^1B_{1u} - {}^1A_{1g}$ în domeniul 2 000 Å ; tranzițiile devin posibile pe seama vibrațiilor care perturbă simetria moleculei.

În particular, pentru tranziția ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ asemenea vibrații pot fi vibrațiile aparținînd tipului de simetrie B_{1g} sau F_{2g}, pentru care simetria totală a stării electronice de vibrație este $B_{1g} \times B_{2u} = A_{2u}$ (vezi tabela 22.8) și $E_{2g} \times B_{2u} = E_{1u}$ (vezi tabelele 23.1 și 22.8). La molecula de benzen lipsesc vibrațiile de tipul B_{1g}, însă există patru vibrații de tipul E_{2g} (vezi (23.85)), care condiționează posibilitatea tranzițiilor.

Pentru moleculele derivaților benzenici, în afară de tranziții de tip $\pi - \pi^*$, care se obțin cu ocazia excitării electronului π (care în acest caz devine electron de antilegătură), sînt posibile și tranziții de tipul $n - \pi^*$, cu care ocazie se excită electronul de nelegătură (care și el devine electron de antilegătură). Studiului bandelor electronice de vibrație ale benzenului

şi derivaţilor săi îi sînt consacrate numeroase cercetări, asupra cărora nu ne vom opri, ca şi asupra numeroaselor cercetări privitoare la spectrele electronice de vibraţie ale altor molecule cu electroni π nelocalizaţi; lucrul acesta ar fi necesitat un spaţiu prea întins*.

§ 27.4. BANDELE DE ABSORBŢIE ŞI EMISIE ALE MOLECULELOR COMPLEXE

În momentul de faţă există strîns un bogat material experimental privind bandele continue de absorbţie şi de emisie ale moleculelor organice complicate, în primul rînd a celor din stare condensată.

Sistematizarea datelor experimentale privind spectrele de absorbţie ale compuşilor organici poate fi găsită în monografia lui Hillem şi Stern [97]. Fluorescenţei combinaţiilor organice îi este consacrată monografia lui Förster [98], vezi şi monografia lui Levşin [102] şi cea a lui Pringsheim [103].

Din experienţă se obţin date privind poziţia bandelor continue în spectru, cum şi distribuţia intensităţilor în aceste bande. Însă, spre deosebire de cazul spectrelor discrete, aceste date, luate singure, nu sînt suficiente pentru a se trage concluzii sigure cu privire la structura moleculelor, cum şi asupra interacţiunilor ce au loc în starea condensată, în particular în soluţii, absorbţiei şi luminiscenţei cărora îi sînt consacrate numeroase cercetări. De aceea este foarte importantă studierea (în afara caracteristicilor obişnuite ale spectrelor de absorbţie şi emisie — frecvenţe şi intensităţi) a caracteristicilor specifice ale fotoluminiscenţei randament cuantic, durată şi polarizare [385]. Deosebit de importantă este cercetarea dependenţei spectrale a randamentului cuantic şi a polarizării, *a spectrelor de randament* şi a *spectrelor de polarizare*, conform terminologiei propuse de Vavilov, căruia îi aparţin lucrări fundamentale de luminiscenţă.

În acest paragraf vom discuta mai întîi problema privind natura bandelor continue de absorbţie ale moleculelor complicate cum şi legătura dintre bandele de absorbţie şi cele de emisie, pentru ca apoi, în paragraful următor (§ 27.5), să analizăm pe scurt chestiunea randamentului cuantic şi a polarizării fotoluminiscenţei moleculelor complicate.

Aşa cum am văzut în § 27.1 (vezi p. 981), pentru moleculele complicate este caracteristic un număr foarte mare de nivele energetice de vibraţie, care, în cazul unor rezerve nu prea mici de energie de vibraţie, formează o succesiune continuă. O asemenea succesiune se obţine atît pentru starea electronică fundamentală, cît şi pentru stările electronice excitate. Pentru starea electronică fundamentală şi prima excitată avem tabloul reprezentat schematic în figura 27.6. Rezerva de energie de vibraţie în starea inferioară se notează cu E''_{vibr}, iar în cea superioară cu E'_{vibr}. Distribuţia nivelelor

* Trimiteri la lucrările privind spectrele electronice de vibraţie discrete ale moleculelor, efectuate în ultima vreme, pot fi găsite în articole de ansamblu consacrate spectrelor electronice moleculare în anuarele "Annual Review of Physical Chemistry".

de vibraţie după energii se poate caracteriza prin desimea lor prin numărul nivelelor $g(E_{vibr})$ raportat la unitatea de interval energetic. În mod corespunzător, în intervalele de energie dE''_{vibr} şi dE'_{vibr}, numărul nivelelor de energie este

$$dg'' = g''(E''_{vibr})\,dE''_{vibr}, \quad dg' = g'(E'_{vibr})\,dE'_{vibr}. \tag{27.12}$$

Ele reprezintă gradele aproximative de degenerescenţă ale nivelelor de vibraţie în intervalele de energie considerate. În cazul unui număr mare de

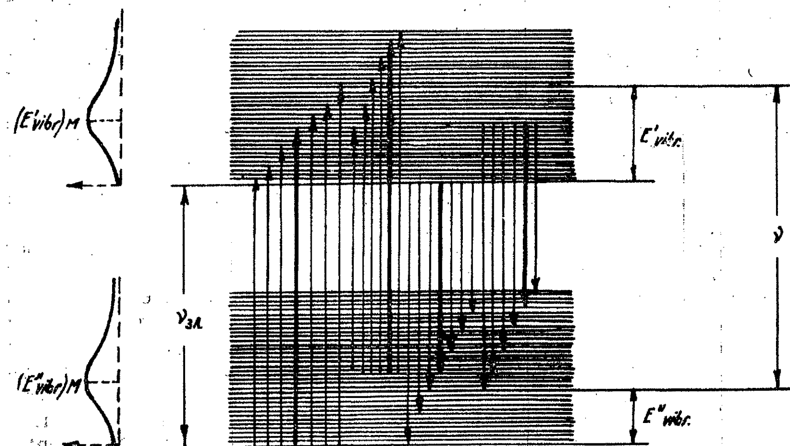


Fig. 27.6. — Schema de apariţie a bandelor de absorbţie şi emisie la molecule complicate.

grade de libertate de vibraţie, numerele g'' şi g' sînt destul de mari (fapt care determină caracterul continuu al succesiunii de nivele) şi cresc o dată cu creşterea rezervei de energie de vibraţie*.

Cu ocazia trecerii de pe nivelul electronic fundamental pe cel excitat se obţine o bandă largă de absorbţie, banda de absorbţie cu lungimea de undă cea mai mare corespunzînd tranziţiei pe primul nivel excitat, cel mai profund. Asemenea bande se observă pentru un număr imens de molecule în condiţii diferite, atît în faza gazoasă, cît şi mai ales în fază condensată. Pentru un număr apreciabil de molecule, în afară de bandele largi de absorbţie se observă şi bande largi de emisie, de regulă o singură bandă care corespunde tranziţiei de pe primul nivel electronic excitat pe cel fundamental, adică unui proces invers procesului de absorbţie de pe nivelul fundamental pe primul excitat. Cu ocazia excitării optice, aceste bande se manifestă sub forma de bande de fluorescenţă. Legătura dintre banda de absorbţie

* Pentru vibraţiile armonice independente $g(E_{vibr}) - E^{r}_{vibr}$, unde r este numărul gradelor de libertate. Această formulă este însă cu totul inaplicabilă din cauza existenţei unei interacţiuni puternice între vibraţii, caracteristică pentru moleculele complexe [106].

cu lungime de undă mare și banda de emisie corespunzătoare a unei molecule complexe este determinată în mare măsură de proprietățile moleculei respective, considerate ca un sistem care se supune unor anumite legi statistice (vezi mai înainte, p. 984). Mai întîi vom analiza proprietățile, bandelor de absorbție, iar după aceea proprietățile bandelor de emisie, după care vom proceda la o comparare a lor**.

Banda de absorbție cu lungimea de undă mare corespunde tranzițiilor de pe nivelele de vibrație ale stării electronice inferioare (fundamentală), excitate la o temperatură dată, pe diverse nivele de vibrație ale stării electronice superioare (vezi fig. 27.6). La temperatură joasă, cînd practic toate moleculele se găsesc în starea de vibrație de zero și sînt posibile tranziții numai din această stare de vibrație, banda are o limită înspre lungimile de undă mari, pentru o frecvență ν_{el}, corespunzătoare variației $\Delta E_{el} = E'_{el} - E''_{el}$ a energiei electronice. Cu creșterea temperaturii, această limită trebuie să se deplaseze pe seama absorbției de pe nivelele de vibrație excitate termic, cu o mărime determinată de rezerva de energie de vibrație, care crește cu temperatura. Această deplasare nu este mare pentru o lărgime obișnuită a bandelor de absorbție, de ordinul sutelor sau miilor de cm^{-1} și deplasarea relativă a marginii dinspre lungimile de undă mari a bandei de absorbție este mică. Porțiunea cea mai importantă a bandei corespunde frecvențelor $\nu > \nu_{el}$; o dată cu creșterea frecvenței, absorbția crește, atinge un maxim, iar apoi scade, așa cum se arată schematic în figura 27.7, care indică dependența coeficientului de absorbție de frecvență; punctat se arată curba corespunzătoare unei temperaturi joase, curbă care începe de la $\nu = \nu_{el}$. Porțiunea de curbă continuă, situată la stînga de $\nu = \nu_{el}$ ($\nu < \nu_{el}$) ia naștere pe seama absorbției de pe nivelele de vibrație excitate.

Forma bandei de absorbție — conturul ei — se poate explica calitativ dacă se ține seama în primul rînd că, în cazul unor configurații de echilibru ale stărilor fundamentală și excitată nu prea diferite, cele mai probabile sînt, în conformitate cu principiul lui Franck și Condon, acele tranziții pentru care rezerva de energie de vibrație nu se modifică prea mult și, în al doilea rînd, că desimea nivelelor de vibrație ale stării superioare $g'(E'_{vibr})$ crește o dată cu creșterea lui E'_{vibr}. Pentru un E''_{vibr}, probabilitatea $B(E''_{vibr}, E'_{vibr})$ a diverselor tranziții descrește o dată cu creșterea diferenței $|E'_{vibr} - E''_{vibr}|$, iar numărul unor asemenea tranziții crește proporțional cu $g'(E'_{vibr})$. Drept rezultat, produsul $B(E''_{vibr}, E'_{vibr})\, g'(E'_{vibr})$ are un maxim pentru o anumită valoare pozitivă $E'_{vibr} - E''_{vibr}$, adică pentru frecvențe $\nu > \nu_{el}$. În figura 27.6, tranzițiile pentru care se obține acest maxim sînt arătate cu săgeți groase.

Dependența de frecvență a probabilității tranziției de pe un anumit nivel inferior cu energia E''_{vibr} pe nivele superioare, cu energia E'_{vibr} în cazul raportării acestei probabilități la unitatea de interval a energiilor nivelelor superioare (fapt menționat cu ajutorul unui indice afectat lui E), este de forma

$$B_E(E''_{vibr}, \nu) = B(E''_{vibr}, E'_{vibr})\, g(E'_{vibr}), \tag{27.13}$$

** O expunere mai amănunțită a acestor probleme se poate găsi în monografia lui Stepanov [106]; în cele ce urmează se prezintă pe scurt materialul cuprins în capitolele II și III din monografia citată.

unde

$$\nu = \nu_{el} + E'_{vibr} - E''_{vibr} \tag{27.14}$$

(vezi fig. 27.6). Această dependență determină forma bandei, care ia naștere cu ocazia absorbției de pe nivelul de vibrație cu energia E''_{vibr}. Probabilitatea totală de absorbție a fotonilor cu frecvența ν și dependența ei de această frecvență se poate determina cunoscînd (27.13) și funcția de distribuție $f''(E''_{vibr})$ a moleculelor după nivelele de vibrație continue ale stării elec-

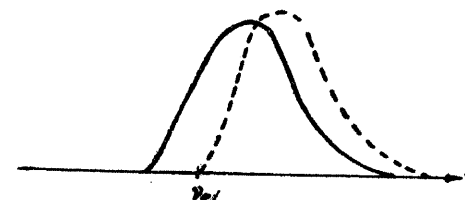


Fig. 27.7. — Forma unei bande de absorbție.

tronice fundamentale. În cazul unei distribuții boltzmanniene a moleculelor după nivele (vezi (5.10)), fracțiunea numărului moleculelor care revin intervalului dE''_{vibr} este (luînd în (5.10) pentru g_j $g''(E''_{vibr})\, dE''_{vibr}$, vezi (27.12), și luînd $E_j = E''_{vibr}$)

$$df = f''(E''_{vibr})\, dE''_{vibr} = k''\, g''(E''_{vibr})\, e^{-\frac{E''_{vibr}}{kT}}\, dE''_{vibr}. \tag{27.15}$$

unde coeficientul de proporționalitate k'' se determină din condiția de normare

$$\int df = \int f''(E''_{vibr})\, dE''_{vibr} = 1. \tag{27.16}$$

Funcția

$$f''(E''_{vibr}) = k'' g''(E''_{vibr})\, e^{-\frac{E''_{vibr}}{kT}} \tag{27.17}$$

are un maxim pentru o anumită valoare $E''_{vibr} = (E''_{vibr})_M$, arătată grafic în figura 27.6 în stînga (valorile $f''(E''_{vibr})$ sînt luate după orizontală, ca niște funcții ale valorilor E''_{vibr}). Maximul curbei totale de absorbție se situează aproximativ în dreptul valorii ν, pentru care funcția $B_E((E''_{vibr})_M, \nu)$ atinge un maxim, adică atunci cînd absorb cel mai intens un număr maxim de molecule. Curba de absorbție totală însăși, în conformitate cu (27.13) și (27.17), este de forma

$$B(\nu) = \overline{B_E(E''_{vibr}, \nu)} = \int_0^{\infty} f''(E''_{vibr})\, B_E(E''_{vibr}, \nu)\, dE''_{vibr} = k'' \int_0^{\infty} g''(E''_{vibr})\, e^{-\frac{E''_{vibr}}{kT}}\, B_E(E''_{vibr}, \nu)\, dE''_{vibr}. \tag{27.18}$$

Vom reveni ceva mai departe (p. 1007) asupra problemei privind forma bandei de absorbție.

Cu ocazia excitării nivelelor de vibrație aparținînd stării electronice superioare, de pe aceste nivele sînt posibile tranziții radiative pe nivele de vibrație ale stării electronice inferioare și ia naștere o bandă de emisie,

în cazul excitării optice, sub forma unei bande de fluorescență. Cu ocazia tranzițiilor de pe un anumit nivel electronic de vibrație superior, cu o energie E'_{vibr}, se emite o bandă largă, corespunzătoare tranzițiilor pe diverse nivele de vibrație ale stării electronice inferioare, a cărei limită dinspre lungimile de unde scurte este situată la frecvența $\nu_{el} + E'_{vibr}$ (iar pentru $E'_{vibr} = 0$ în dreptul frecvenței ν_{el}; vezi fig. 27.6). Cele mai probabile sînt tranzițiile pentru care produsul $A\ (E'_{vibr}\ ,\ E''_{vibr})\ g''\ (E''_{vibr})$ atinge un maxim; aici

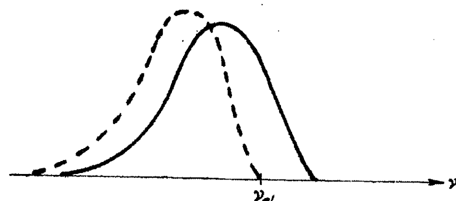


Fig. 27.8. — Forma unei bande de emisie.

$A(E'_{vibr},\ E''_{vibr})$ reprezintă probabilitatea unei tranziții, iar $g''(E''_{vibr})$ numărul nivelelor finite (raportat la unitatea de interval energetic, vezi (27.12)).

În mod corespunzător, probabilitatea de emisie, raportată la unitatea de interval energetic a nivelelor inferioare, poate fi scrisă, analog cu probabilitatea de absorbție, sub forma

$$A_E\ (E'_{vibr}\ ,\ \nu) = A(E'_{vibr}\ ,E''_{vibr})\ g''\ (E''_{vibr}), \qquad (27.19)$$

unde ν se exprimă cu ajutorul aceleiași formule (27.14) ca în absorbție.

Dat fiind că pentru un E'_{vibr} dat probabilitatea $A\ (E'_{vibr},\ E''_{vibr})$ descrește, în general, cu creșterea lui $|E''_{vibr} - E'_{vibr}|$, iar $g''\ (E''_{vibr})$ crește o dată cu creșterea lui E''_{vibr} (și, prin urmare, $E''_{vibr} - E'_{vibr}$), maximul probabilității se obține pentru o anumită valoare pozitivă $E''_{vibr} - E'_{vibr}$, adică pentru frecvențe $\nu < \nu_{el}$. Forma corespunzătoare a bandei de emisie este arătată în figura 27.8.

O trăsătură importantă și caracteristică a fluorescenței moleculelor complexe, care se manifestă deosebit de pregnant în fluorescența soluțiilor lor, este independența spectrului de fluorescență de lungimea de undă a luminii excitatoare. Chiar în cazul excitării cu o radiație de frecvență ν, mult mai mare decît frecvența ν_{el} a tranziției electronice, spectrul de fluorescență rămîne practic neschimbat. Aceasta se explică în mod firesc prin aceea că molecula excitată, în intervalul de timp scurt mult mai mic decît timpul de viață al stării excitate, reușește să cedeze energia excedentară mediului înconjurător, fapt în urma căruia o asemenea moleculă dispune de o rezervă de energie de vibrație $\overline{E'_{vibr}}$ (în starea electronică excitată E'_{el}), corespunzătoare temperaturii mediului înconjurător. De aceea emisia se produce analog absorbției, din stări cu o rezervă de energie de vibrație relativ mică (raportată la un grad de libertate a mișcării de vibrație), aceeași ca și pentru starea electronică fundamentală. Se obține o curbă de intensitate

a emisiei care în cea mai mare parte corespunde frecvențelor $\nu < \nu_{el}$, iar în cazul unor temperaturi suficient de joase în general se situează în întregime la frecvențe $\nu < \nu_{el}$, cu o limită la $\nu = \nu_{el}$. În figura 27.8, această curbă este reprezentată punctat.

După stabilirea echilibrului termic al moleculelor (aflate în stare electronică excitată) cu mediul înconjurător, distribuția lor după nivele de vibrație va fi determinată de legea boltzmanniană (5.10) și, analog cu (27.17), obținem funcția de distribuție

$$f'\ (E'_{vibr}) = k'\ g'\ (E'_{vibr})\ e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}}. \qquad (27.20)$$

Această distribuție este arătată grafic în figura 27.6. Pentru curba totală de emisie, medierea expresiei (27.19) dă o formulă analogă cu (27.18):

$$A(\nu) = \overline{A_E\ (E'_{vibr}\ ,\ \nu)} = \int_0^\infty f'(E'_{vibr})\ A_E\ (E'_{vibr}\ ,\ \nu) dE'_{vibr} = $$
$$= k' \int_0^\infty g'\ (E'_{vibr}) e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}}\ A_E\ (E'_{vibr},\ \nu) dE'_{vibr}. \qquad (27.21)$$

Trebuie subliniat că pentru molecule complexe mai caracteristică este emisia de pe primul nivel electronic excitat. Trecerea moleculei pe acest nivel se produce datorită tranzițiilor neradiative, cum și cu ocazia excitării unor nivele electronice mai înalte. Este important faptul că excitarea nu trebuie să fie în mod obligatoriu optică și de aceea este mai corect să se vorbească despre banda de emisie ca despre o bandă de luminescență (și nu ca despre o bandă de fluorescență), dacă este vorba de proprietățile generale ale acestei bande, proprietăți care nu depind de modul de excitare. Se înțelege că la tratarea chestiunii privind randamentul cuantic este esențială studierea tocmai a fluorescenței.

Menționăm că în cazul fluorescenței vaporilor, chiar suficient de rarefiați, se observă o independență aproximativă a acesteia de lungimea de undă a radiației excitatoare, deși în acest caz nu reușește să se stabilească totdeauna o distribuție de echilibru a moleculelor după nivelele de vibrație ale stării electronice excitate. În cazul de față, independența aproximativă de lungimea de undă poate fi explicată dacă presupunem că probabilitatea de emisie (27.19) pentru un ν dat depinde în mică măsură de rezerva de energie de vibrație E'_{vibr}, a stării electronice excitate (amănunte vezi în [106], p. 156).

Utilizînd mecanismul prezentat de apariție a bandei de absorbție și a bandei de emisie corespunzătoare ei, se poate explica în mod firesc legea simetriei de oglindă a bandelor de absorbție și de emisie, stabilită pentru întîia oară pe cale empirică de către Levșin în 1931 [378] și confirmată calitativ prin cercetarea unui mare număr de molecule fluorescente. În conformitate cu această lege, în scara frecvențelor atît banda de emisie, cît și banda de absorbție au aceeași formă și sînt dispuse simetric în raport cu frecvența ν_{el}, situată la jumătatea distanței dintre maximele celor două bande (fig. 27.9).

Curbele respective pot fi obținute una dintr-alta prin oglindire în planul de simetrie (plan "de oglindire"), perpendicular pe planul figurii, de unde provine denumirea legii.

Pentru explicarea legii simetriei de oglindă este suficientă ipoteza că proprietățile succesiunii nivelelor de vibrație pentru diverse stări electronice sînt aceleași (fig. 27.10). Atunci fiecărei tranziții în absorbție de pe

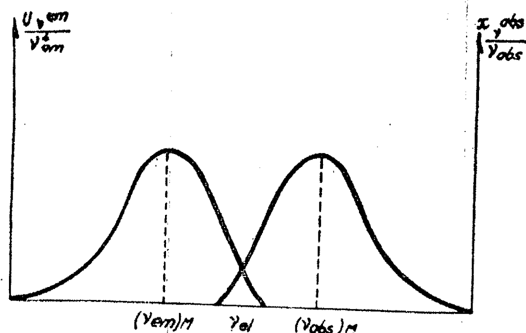


Fig. 27.9. — Legea simetriei de oglindire pentru bandele de absorbție și emisie.

nivelul $E''_{vibr} = E_1$ pe nivelul $E'_{vibr} = E_2$, avînd frecvența $\nu = \nu_{abs} = \nu_{el} + (E_2 - E_1)$ îi corespunde în emisie o tranziție de pe nivelul $E'_{vibr} = E_1$ pe nivelul $E''_{vibr} = E_2$, avînd frecvența $\nu = \nu_{em} = \nu_{el} + (E_1 - E_2)$. Frecvențele acestor tranziții sînt situate, în spectru, simetric în raport cu frecvența ν_{el}. Momentele de dipol și dependența lor de diferența $|\nu - \nu_{el}|$ pentru ambele tranziții sînt aceleași (deoarece în ambele cazuri se combină aceleași stări de vibrație: o stare cu energia E_1 și o stare cu energia E_2). Apoi avem o aceeași desime a nivelelor de vibrație extreme în absorbție (superioare) și o aceeași desime a nivelelor de vibrație extreme în emisie (inferioare). În sfîrșit, avem și aceleași populații relative ale nivelelor inițiale în absorbție (inferioare) și ale nivelelor inițiale în emisie (superioare); pentru ultimele este esențială stabilirea echilibrului termic al moleculelor excitate cu mediul înconjurător. Drept rezultat, distribuția intensității (în funcție de $|\nu - \nu_{el}|$) în absorbție și în emisie, determinată de populația nivelelor inițiale, de pătratul momentului de dipol al tranziției și de desimea nivelelor extreme, este aceeași.

Legea simetriei de oglindă, deși în cazul moleculelor complexe prezintă un domeniu larg de aplicabilitate, nu este totuși o lege universală. Într-o serie de cazuri se observă abateri considerabile. Faptul acesta este de altfel explicabil, deoarece ipoteza privind echivalența proprietăților stărilor de vibrație ale nivelelor ce se combină nu trebuie să fie în mod obligatoriu valabilă pentru toate moleculele complexe, nici cel puțin aproximativ.

Să analizăm mai în amănunt fundamentarea legii simetriei de oglindă din punctul de vedere al mecanicii cuantice [379] (vezi și [106], p. 169).

Probabilitatea tranzițiilor în absorbție de pe nivelele inferioare, E''_{vibr}, pe cele superioare, E'_{vibr}, este determinată de formula (27.13) și, în mod analog, probabilitatea tranzițiilor în emisie de pe nivelele superioare, E'_{vibr}, pe nivele inferioare, E''_{vibr}, de formula (27.19).

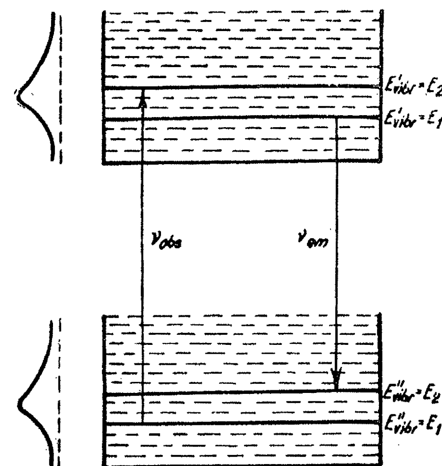


Fig. 27.10. — Schema tranzițiilor pentru două succesiuni identice de nivele de vibrație.

În conformitate cu ipoteza echivalenței succesiunilor nivelelor de vibrație E''_{vibr} și E'_{vibr}, avem $g''(E_{vibr}) = g'(E_{vibr}) = g(E_{vibr})$. Introducînd, pentru absorbție, în (27.13) $E''_{vibr} = E_1$, $E'_{vibr} = E_2$ și pentru emisie în (27.19) $E'_{vibr} = E_1$, $E''_{vibr} = E_2$ (vezi fig. 27.10), obținem probabilitățile

$$B_E(E_1, \nu_{abs}) = B(E_1, E_2)\, g(E_2), \qquad A_E(E_1, \nu_{em}) = A(E_1, E_2)\, g(E_2), \tag{27.22}$$

care se deosebesc numai prin factorii $B(E_1, E_2)$ și $A(E_1, E_2)$ corespunzători diverselor tranziții. În conformitate cu (4.45) și (4.46) *, pentru stările nedegenerate avem

$$B(E_1, E_2) = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mathbf{P}_{21}|^2, \qquad A(E_1, E_2) = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{em}^3 |\mathbf{P}_{12}|^2, \tag{27.23}$$

unde $\mathbf{P}_{ik}$ este momentul de dipol al tranziției de pe o anumită stare superioară pe o anumită stare inferioară.

Funcțiile de undă electronice de vibrație ale stărilor ce se combină pot fi scrise sub forma (vezi (17.66))

$$\psi_i = \psi'(x, \rho) = \psi'_{el}(x, \rho)\, \psi'_{vibr}(\rho), \qquad \psi_k = \psi''(x, \rho) = \psi''_{el}(x, \rho)\, \psi''_{vibr}(\rho). \tag{27.24}$$

* În formulele următoare din acest paragraf vom scrie constanta h.

Ţinînd seama de faptul că pentru aceeaşi energie de vibraţie $\psi'_{vibr}(\rho) = \psi''_{vibr}(\rho) = \psi(\rho)$ şi notînd această funcţie cu $\psi_1(\rho)$ pentru starea cu energia E_1 şi cu $\psi_2(\rho)$ pentru starea cu energia E_2 obţinem (vezi (17.94) — (17.98))

$$\left.\begin{aligned} P_{21} &= \int \psi'^{*}_{el}(x, \rho)\, \psi'^{*}_{vibr}(\rho)\, P^{el} \psi''_{el}(x, \rho)\, \psi''_{vibr}(\rho)\, d\rho = \\ &= \int \psi'^{*}_{el}(x, \rho)\, \psi^{*}_{2}(\rho)\, P^{el} \psi''_{el}(x, \rho)\, \psi_1(\rho)\, d\rho = \int \psi^{*}_{2}(\rho)\, P(\rho)\, \psi_1(\rho)\, d\rho, \\ P_{12} &= \int \psi'^{*}_{el}(x, \rho)\, \psi'^{*}_{vibr}(\rho)\, P^{el} \psi''_{el}(x, \rho)\, \psi''_{vibr}(\rho)\, d\rho = \\ &= \int \psi'^{*}_{el}(x, \rho)\, \psi^{*}_{1}(\rho)\, P^{el} \psi''_{el}(x, \rho)\, \psi_2(\rho)\, d\rho = \int \psi^{*}_{1}(\rho)\, P(\rho)\, \psi_2(\rho)\, d\rho, \end{aligned}\right\} \quad (27.25)$$

unde $P(\rho) = \int \psi'^{*}_{el}(x, \rho)\, P^{el} \psi_{el}(x, \rho)\, dx$ este momentul de dipol al tranziţiei electronice. În conformitate cu (27.25) $P^{*}_{21} = P_{12}$, $|P_{21}|^2 = |P_{12}|^2$ şi, ţinînd seama de (27.22) şi (27.23),

$$\frac{C^3}{8\pi h} \frac{1}{\nu^3_{em}} A(E_1, E_2) = B(E_1, E_2) \quad (27.26)$$

şi

$$\frac{C^3}{8\pi h} \frac{1}{\nu^3_{em}} A_E(E_1, \nu_{em}) = B_E(E_1, \nu_{abs}). \quad (27.27)$$

În mod analog, pentru probabilităţile mediate $B(\nu_{abs})$ şi $A(\nu_{em})$ (vezi (27.18) şi (27.21)) avem

$$\frac{C^3}{8\pi h} \frac{1}{\nu^3_{em}} A(\nu_{em}) = B(\nu_{abs}), \quad (27.28)$$

în virtutea faptului că $f''(E_{vibr}) = f'(E_{vibr}) = f(E_{vibr})$, unde $E_{vibr} = E_1$.

Aşadar, probabilitatea de emisie a cuantei cu frecvenţa $h\nu_{em} = h\nu_{el} + (E_1 - E_2)$, împărţită la ν^3_{em}, este proporţională cu probabilitatea de absorbţie a cuantei cu frecvenţa de simetrie de oglindă $h\nu_{abs} = h\nu_{el} + (E_2 - E_1)$ şi, în cazul unei alegeri corespunzătoare a scării, obţinem legea simetriei de oglindă.

În locul probabilităţii de absorbţie, putem introduce, aşa cum se face de obicei, coeficientul de absorbţie, $\varkappa_\nu$ proporţional cu $\nu_{abs} B(\nu_{abs})$ (vezi (5.67)), iar în locul probabilităţii de emisie puterea de emisie $U^{(em)}_\nu$, proporţională cu $\nu_{em} A(\nu_{em})$ (vezi (5.2)) şi care determină intensitatea emisiei. Atunci

$$\frac{1}{\nu^3_{em}} \frac{U^{(em)}_\nu}{\nu_{em}} = \frac{U^{(em)}_\nu}{\nu^4_{em}} \sim \frac{\varkappa_\nu}{\nu_{abs}}. \quad (27.29)$$

Menţionăm că iniţial atît Levîşin, cît şi alţi autori au comparat coeficientul de absorbţie $\varkappa_\nu$ cu intensitatea, adică cu puterea de emisie. În cazul unei asemenea comparări pentru lărgimea relativă a bandelor $\frac{\Delta\nu}{\nu_{el}}$ de ordinul cîtorva procente, aşa cum se întîmplă de cele mai multe ori, se obţine o eroare apreciabilă [106] şi este corect să comparăm $\frac{\varkappa_\nu}{\nu_{abs}}$ cu $\frac{U^{(em)}_\nu}{\nu^4_{em}}$, aşa cum a fost menţionat pentru prima oară de către Blohinţev [379]. Scările corespunzătoare sînt reprezentate în figura 27.9.

Legea simetriei de oglindă leagă conturul bandei de absorbţie (dinspre lungimile de undă mari) cu conturul bandei de emisie corespunzătoare, însă de aici nu rezultă cum anume trebuie să fie acest contur. Aşa cum a stabilit Vavilov [376] şi cum s-a confirmat ulterior prin numeroase date experimentale referitoare la un mare număr de molecule, conturul bandei este practic acelaşi, adică prezintă în mare măsură un caracter universal. Cauza unei asemenea universalităţi constă în caracterul statistic al regularităţilor corespunzătoare spectrelor moleculelor complicate, fapt asupra căruia a atras atenţia Vavilov. Problemei importante privind conturul bandelor de absorbţie şi emisie al moleculelor complicate îi sînt consacrate numeroase lucrări; cu toate acestea, problema în cauză nu poate fi încă considerată definitiv tranşată (pentru o trecere în revistă sumară a acestor lucrări vezi [106], p. 272; vezi de asemenea [376 *a*]).

Pînă în prezent am comparat conturul bandei de absorbţie cu conturul bandei de emisie şi am stabilit legătura dintre ele. În afară de aceasta există o relaţie între absorbţie şi emisie pentru fiecare frecvenţă dată, stabilită de către Stepanov [380] şi care are un caracter mult mai universal decît legea simetriei de oglindă. În conformitate cu această legătură universală pentru o frecvenţă dată, raportul dintre puterea de emisie $U^{(em)}_\nu$ şi coeficientul de absorbţie este determinat de formula

$$\frac{U^{(em)}_\nu}{\varkappa_\nu} = C\nu^3 e^{\frac{h(\nu_{el} - \nu)}{kT}}, \quad (27.30)$$

unde C este o constantă ce depinde de condiţiile de excitare ale spectrului de emisie. Cu creşterea frecvenţei ν, raportul în cauză descreşte brusc în apropierea valorii $\nu = \nu_{el}$, fapt care duce la o foarte rapidă variaţie (în vecinătatea acestui punct) a raportului ordonatelor corespunzătoare celor două curbe din figura 27.9. Utilizînd relaţia (27.30), putem găsi pe baza conturului bandei de absorbţie, pentru valorile ν apropiate de ν_{el}, conturul bandei de emisie şi invers, folosind conturul bandei de emisie, putem găsi conturul bandei de absorbţie (vezi [381]).

Formula 27.30 poate fi scrisă sub forma

$$\frac{U^{(em)}_\nu}{\varkappa_\nu} = d(T)\, \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (27.31)$$

unde funcţia $d(T) = C e^{\frac{h\nu_{el}}{kT}}$ depinde de temperatură după o lege exponenţială, însă nu depinde de frecvenţă. În această formă se manifestă deosebit de pregnant caracterul universal al relaţiei dintre emisie şi absorbţie.

Condiţia de valabilitate a relaţiei (27.30) constă în existenţa, la molecule aflate în stare electronică excitată, a unui echilibru termic cu mediul înconjurător *. Trebuie subliniat că, spre deosebire de legea simetriei de

* De asemenea şi lipsa altor forme de absorbţie, în afara absorbţiei obişnuite, legate de trecerea moleculei în starea electronică excitată ([106], [385], vezi de asemenea mai jos, p. 1011).

oglindă, această relaţie este destul de generală, datorită faptului că la deducerea ei nu se fac nici un fel de ipoteze cu privire la proprietăţile nivelelor de vibraţie ale stării electronice fundamentale şi celei excitate *.

Formula (27.30) se deduce cu uşurinţă dacă utilizăm expresiile (27.13) şi (27.19) pentru probabilităţile de absorbţie şi emisie corespunzătoare tranziţiilor dintre nivelele superioare cu energii E'_{vibr} şi cele inferioare cu energii E''_{vibr}.

În conformitate cu (5.2) şi (27.13), puterea de absorbţie a moleculelor cu o energie E''_{vibr} este**

$$U_\nu^{(abs)} = n'' f''\left(E''_{vibr}\right) h\nu B\left(E''_{vibr}, E'_{vibr}\right) g'\left(E'_{vibr}\right) \rho(\nu), \tag{27.32}$$

unde n'' este numărul moleculelor aflate în starea electronică fundamentală, $\rho(\nu)$ densitatea de radiaţie, iar puterea de emisie a moleculelor cu o energie E'_{vibr}, în conformitate cu (5.2) şi (27.19), este ***

$$U_\nu^{(em)} = n' f'\left(E'_{vibr}\right) h\nu A\left(E'_{vibr}, E''_{vibr}\right) g''\left(E''_{vibr}\right), \tag{27.33}$$

unde n' este numărul moleculelor aflate în starea electronică excitată (număr care depinde de modul de excitare).

Pentru raportul dintre $U_\nu^{(em)}$ şi puterea de absorbţie de volum $a_\nu = \frac{U_\nu^{(em)}}{\rho(\nu)}$ (vezi (5.60)) obţinem

$$\frac{U_\nu^{(em)}}{a_\nu} = \frac{n'}{n''} \frac{f'\left(E'_{vibr}\right)}{f''\left(E''_{vibr}\right)} \frac{A\left(E'_{vibr}, E''_{vibr}\right) g''\left(E''_{vibr}\right)}{B\left(E''_{vibr}, E'_{vibr}\right) g'\left(E'_{vibr}\right)}. \tag{27.34}$$

În conformitate cu formula de bază (4.8) (în care stările nedegenerate avînd energiile E'_{vibr} şi E''_{vibr} le corespund indicii i şi k),

$$\frac{A\left(E'_{vibr}, E''_{vibr}\right)}{B\left(E''_{vibr}, E'_{vibr}\right)} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}. \tag{27.35}$$

Ţinînd seama de (27.17) şi (27.20) avem

$$\frac{U_\nu^{(em)}}{a_\nu} = \frac{n'}{n''} \frac{k'}{k''} \frac{e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}}}{e^{-\frac{E''_{vibr}}{kT}}} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}. \tag{27.36}$$

Dat fiind că

$$E''_{vibr} + h\nu = h\nu_{el} + E'_{vibr} \tag{27.37}$$

* Vezi deducerea dată mai jos.

** Luînd în (5.2) $n_k = n'' f''\left(E''_{vibr}\right)$, unde $\int n_k \, dE''_{vibr} = n''$ vezi (27.16).

*** Luînd în (5.2) $n_i = n' f'\left(E'_{vibr}\right)$, unde în mod analog $\int n_i \, dE'_{vibr} = n'$.

(vezi fig. 27.6 şi formula (27.14)), atunci

$$\frac{e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}}}{e^{-\frac{E''_{vibr}}{kT}}} = e^{\frac{h(\nu_{el} - \nu)}{kT}}, \tag{27.38}$$

Înlocuind a_ν, în conformitate cu (5.67), prin coeficientul de absorbţie $\varkappa_\nu = \frac{a_\nu}{c}$, în cele din urmă găsim

$$\frac{U_\nu^{(em)}}{\varkappa_\nu} = \frac{n'k'}{n''k''} \frac{8\pi h}{c^2} \nu^3 e^{\frac{h(\nu_{el} - \nu)}{kT}} = C\nu^3 e^{\frac{h(\nu_{el} - \nu)}{kT}}, \tag{27.39}$$

adică formula (27.30), în care

$$C = \frac{n'k'}{n''k''} \frac{8\pi h}{c^2}. \tag{27.40}$$

Este important faptul că, deşi am analizat tranziţia dintre nivele cu anumite valori ale energiei E'_{vibr} şi E''_{vibr}, cu toate acestea relaţia (27.40) nu depinde de E'_{vibr} şi E''_{vibr} în parte, ci numai de

$$\nu = \nu_{el} + \frac{E'_{vibr} - E''_{vibr}}{h}.$$

Formula (27.39) poate fi scrisă sub forma

$$\frac{U_\nu^{(em)}}{\varkappa_\nu} = \frac{n'k'}{n''k''} e^{\frac{h\nu_{el}}{kT}} \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} = D(T) \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{27.41}$$

unde

$$D(T) = \frac{n'k'}{n''k''} e^{\frac{h\nu_{el}}{kT}} *, \tag{27.42}$$

şi comparată cu legea lui Kirchhoff. În conformitate cu (5.62), legea lui Kirchhoff pentru mărimile de volum este de forma**

$$\frac{U_\nu^{(echil.)}}{a_\nu} = \rho_\nu, \tag{27.43}$$

unde $U_\nu^{(echil)}$ este puterea de emisie spontană de echilibru, iar ρ_ν densitatea de volum a radiaţiei de echilibru determinată cu ajutorul formulei lui Planck (5.42). Dat fiind că $h\nu \gg kT$, pentru ρ_ν se poate lua expresia aproximativă (5.44) (legea lui Wien) şi, ţinînd seama de faptul că $a_\nu = c\varkappa_\nu$, obţinem

$$\frac{U_\nu^{(echil)}}{\varkappa_\nu} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{27.44}$$

* Funcţia $D(T)$ diferă de funcţia $d(T)$ din (27.31) numai printr-un factor constant. În conformitate cu (27.41) şi (27.31) $d(T) = D(T)\frac{8\pi h}{c^2}$.

** Aici neglijăm deosebirea dintre a'_ν şi a_ν, adică emisia forţată.

Din (27.41) şi (27.44) rezultă că

$$U_\nu^{(em)} = D\,(T)\,U_\nu^{(echil)}, \qquad (27.45)$$

adică puterea de luminescenţă — de emisie de neechilibru (vezi p. 172) este proporţională cu puterea de emisie termică de echilibru. Factorul de proporţionalitate $D(T)$ depinde în conformitate cu (27.42), de temperatură şi de condiţiile de excitare, însă nu depinde de frecvenţă.

§ 27.5. RANDAMENTUL CUANTIC ŞI POLARIZAREA FOTOLUMINESCENŢEI MOLECULELOR COMPLEXE

Principala caracteristică a unei molecule complexe şi a interacţiunii ei cu mediul în care se găseşte este randamentul cuantic al fluorescenţei, adică raportul (4.26), $\beta = \frac{N_{em}}{N_{abs}}$, dintre numărul N_{em} al fotonilor emişi şi numărul N_{abs} al fotonilor absorbţi (în (4.26) notăm $N'_{lo} = N_{em}$ şi $N_{lo} = N_{abs}$). În intervalul de timp dintre momentul absorbţiei şi momentul emisiei, adică în timpul de viaţă al stării excitate, în molecule se pot produce diferite procese de redistribuţie a energiei absorbite (inclusiv dezagregarea moleculei) şi un schimb de energie cu mediul înconjurător. Randamentul cuantic depinde de aceste procese.

Pe baza studierii, în cazul soluţiilor, a dependenţei randamentului fluorescenţei de frecvenţa radiaţiei excitatoare (a spectrelor de randament, vezi mai sus, p. 998), Vavilov a stabilit legea care a căpătat denumirea de *legea lui Vavilov* : randamentul cuantic al fluorescenţei nu depinde de frecvenţa luminii excitatoare în domeniul Stokes al spectrului de excitare ($\nu_{exc} > \nu_{em}$) şi, o dată cu scăderea frecvenţei, începe să scadă brusc în domeniul frecvenţelor de excitare apropiate de maximul bandei de fluorescenţă ($\nu_{exc} \approx \nu_{em}$). Afară de aceasta, Vavilov a stabilit (pentru fluorescenţa soluţiilor) independenţa duratei stării excitate de frecvenţa luminii excitatoare; spre deosebire de descreşterea randamentului cu ocazia trecerii în domeniul anti-Stokes de excitare ($\nu_{exc} < \nu_{em}$), durata rămîne constantă şi în domeniul anti-Stokes.

Lucrările lui Vavilov privitoare la randamentul şi durata luminescenţei au fost efectuate începînd din 1922. Trimiterile la aceste lucrări, înglobate în volumele I şi al II-lea ale operelor alese ale lui Vavilov, cum şi la o serie de alte lucrări privind problema în cauză şi care confirmă concluziile lui Vavilov, se pot găsi în articolul de ansamblu al lui Stepanov *Legea lui Vavilov*) [107].

Din legea lui Vavilov rezultă că, independent de valoarea surplusului de energie $\Delta E = h\,(\nu_{exc} - \nu_{em})$ în stare excitată ca urmare a proceselor de redistribuţie şi a transferului de energie, ansamblul moleculelor care au absorbit iniţial fotoni se constată a fi la momentele următoare de timp, înaintea actelor de emisie, în aceleaşi stări iniţiale. Acest lucru este confirmat de independenţa duratei fluorescenţei de ν_{exc} şi, prin urmare, de ΔE. Pentru o înţelegere mai profundă a consecinţelor legii lui Vavilov şi pentru explicarea descreşterii randamentului în domeniul anti-Stokes, este

esenţială posibilitatea existenţei a două tipuri de extincţii : extincţie de speţa întîi şi extincţia de speţa a doua în sensul lui Vavilov. Dacă cu ocazia absorbţiei fotonului energia lui se cheltuieşte pentru ionizarea sau disocierea moleculei sau pentru excitarea numai a nivelelor de energie de vibraţie-rotaţie, adică dacă nu are loc o excitare electronică a moleculei (şi, prin urmare, o emisie imediată a unor fotoni cu frecvenţa ν_{em}), are loc o *extincţie de speţa întîi*. Dacă energia fotonului absorbit se cheltuieşte pentru excitarea electronică şi are loc dezactivarea stării electronice excitate prin tranziţii neradiative, atunci avem de-a face cu o *extincţie de speţa a doua*. Extincţia de speţa întîi se desfăşoară foarte rapid, într-un interval de timp care nu depăşeşte $10^{-12} - 10^{-13}$ s, şi conduce la aceea că numărul moleculelor pentru care se excită nivelul electronic nu este N_{abs}, ci $N_{abs}\,(1 - \alpha_1)$, unde α_1 este acea fracţiune de molecule care au suferit o extincţie de speţa întîi. Extincţia de speţa întîi nu se resimte asupra legii de extincţie şi duratei fluorescenţei, care sînt determinate de probabilitatea de emisie A şi de probabilitatea de extincţie de speţa a doua C, adică de tranziţiile neradiative (vezi § 4.2). Putem utiliza, ca şi Vavilov, noţiunea de randament pur de extincţie de speţa a doua

$$\beta' = \frac{N_{em}}{(1-\alpha_1)\,N_{abs}} = \frac{N_{em}}{\alpha_2\,N_{abs}} = \frac{\beta}{\alpha_2}, \qquad (27.46)$$

unde $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$ este fracţiunea moleculelor pentru care a avut loc excitarea electronică. Admiţînd pentru β' formulele (4.26) şi (4.24), care ţin seama de tranziţiile neradiative, obţinem

$$\beta = \alpha_2\,\beta' = \alpha_2\,\frac{A}{A+C} = \alpha_2\,\frac{1}{\gamma} = \alpha_2\,\frac{\tau'}{\tau}, \qquad (27.47)$$

unde $\tau' = \frac{1}{A+C}$ este timpul de viaţă al moleculelor excitate, adică durata fluorescenţei în cazul existenţei unei extincţii de speţa a doua, iar $\tau = \frac{1}{A}$ în cazul lipsei acesteia. Relaţia (27.47) poate fi scrisă sub forma

$$\frac{\beta}{\tau'} = \frac{\alpha_2}{\tau} = \text{const.} \qquad (27.48)$$

Dacă se cunoaşte τ, atunci, măsurînd β şi τ' *, putem determina pe α_2 şi, prin urmare, fracţiunea $\alpha_1 = 1 - \alpha_2$ a moleculelor absorbante care au suferit extincţia de speţa întîi. În conformitate cu (27.47), pentru extincţia de speţa a doua, randamentul β şi durata fluorescenţei τ' trebuie să varieze paralel. În felul acesta, formulele (27.47) şi (27.48) pot fi utilizate pentru a stabili care fel de extincţie are loc. Nu trebuie uitat însă că aceste formule sînt valabile numai dacă probabilitatea A de emisie spontană rămîne ne-

* În legătură cu măsurarea duratei, vezi [374].

schimbată, ceea ce, în cazul existenței unei interacțiuni puternice a moleculelor cu mediul înconjurător nu se respectă totdeauna.

În conformitate cu (27.46), din invarianța duratei, în cazul excitării anti-Stokes ($\nu_{exc} < \nu_{em}$), rezultă că descreșterea randamentului se produce pe seama micșorării lui α_2, prin urmare pe seama creșterii lui α_1, adică a extincției de speța întîi. Din punct de vedere fizic, acest lucru se poate înțelege ținînd seama de faptul că excitarea fluorescenței anti-Stokes se face de pe nivele de vibrație înalte ale stării electronice fundamentale. În cazul unei rezerve mari de energie de vibrație poate crește considerabil extincția de speța a doua. Menționăm că problema privind cauzele descreșterii randamentului în cazul excitării anti-Stokes nu este nici pe departe lămurită și constituie astăzi un subiect de discuție.

Trebuie subliniat că legea lui Vavilov este valabilă pentru fluorescența moleculelor în sisteme condensate. În vapori rarefiați, cînd în timpul de viață al stărilor excitate moleculele nu reușesc să cedeze energia de vibrație excedentară altor molecule, randamentul cuantic al fluorescenței mai întîi crește cu micșorarea frecvenței și de-abia după aceea începe să scadă. Creșterea randamentului a fost explicată de către Neporent (care a stabilit și a cercetat legea menționată ([377], [386]) prin micșorarea probabilității trecerii neradiative a energiei electronice de excitare în cea de vibrație o dată cu micșorarea lui ν_{exc}, adică a rezervei de energie de vibrație a stării electronice excitate.

Să analizăm acum o altă caracteristică foarte importantă a unei molecule complexe : polarizarea fluorescenței, care, ca și randamentul, depinde de proprietățile moleculei și de interacțiunea ei cu mediul.

Polarizarea, în spectrele electronice ale moleculelor, este legată de faptul că, în acestea fiecărei tranziții îi corespund valori bine determinate ale componentelor momentului de dipol, magnetic sau de cvadripol (vezi § 4.3 și § 4.4) :

$$\left.\begin{array}{ccc} \text{momentul} & \text{momentul} & \text{momentul} \\ \text{de dipol} & \text{magnetic} & \text{de cvadripol} \\ \text{al tranziției } \mathbf{P}_{ik} & \text{al tranziției } \boldsymbol{\mu}_{ik} & \text{al tranziției } \mathbf{Q}_{ik} \\ \overbrace{(P_\lambda)_{ik}} & \overbrace{(\mu_\lambda)_{ik}} & \overbrace{(Q_{\lambda\mu})_{ik}} \\ (P_x)_{ik}, (P_y)_{ik}, (P_z)_{ik} & (\mu_x)_{ik}, (\mu_y)_{ik}, (\mu_z)_{ik} & (Q_{xx})_{ik}, (Q_{yy})_{ik}, (Q_{zz})_{ik} \\ & & (Q_{yz})_{ik}, (Q_{zx})_{ik}, (Q_{xy})_{ik} \end{array}\right\} \quad (27.49)$$

Pentru molecule, componentele de mai sus se iau într-un sistem de coordonate solidar legat cu molecula. În conformitate cu reprezentările intuitive, fiecărei tranziții electronice îi corespund oscilatori orientați într-un anumit mod ; cel electric pentru tranzițiile de dipol (vezi p. 109) și cel magnetic pentru tranzițiile magnetice (vezi p. 114) sau perechi de oscilatori pentru tranzițiile de cvadripol (vezi p. 117). Asemenea *emițători elementari* caracterizează tranziția electronică.

Proprietățile emițătorilor elementari, ca și analiza amănunțită a distribuției spațiale a radiației și a tabloului de interferență ce se obține,

fost studiate de către Vavilov (vezi în particular lucrarea lui cu privire la microstructura luminii [2]).

În cazul moleculelor care se bucură de simetrie, cu ocazia tranzițiilor dintre nivelele electronice cu tipuri date de simetrie, orientarea oscilatorilor respectivi în raport cu molecula este parțial sau total determinată de regulile de selecție și poate fi găsită cu ajutorul tabelelor 22.1—22.11. Dacă, de exemplu, în cazul unei molecule cu o axă de simetrie preferențială, pentru un tip dat de tranziție componenta P_z a momentului de dipol este diferită de zero, aceasta înseamnă că asemenea tranziții se caracterizează prin dipolul electric orientat după axa z.

În principiu, polarizarea poate fi urmărită atît pentru spectrele electronice de emisie, cît și pentru spectrele electronice de absorbție. În ultimul caz, însă, ca și în cazul spectrelor de vibrație în absorbție din infraroșu, lăsînd să treacă prin substanța de cercetat, formată din molecule orientate după voie, o radiație polarizată în moduri diferite, absorbția nu depinde de polarizarea acestei radiații (vezi p. 823).

Dacă moleculele sînt orientate într-un anumit mod, atunci putem pune în evidență și cerceta *dicroismul* — dependența absorbției radiației ce străbate substanța de polarizarea acestei radiații. Asemenea cercetări pentru moleculele de coloranți adsorbiți pe pelicule transparente de polimeri, supuse unei întinderi apreciabile, au fost efectuate de către Smirnov [384].

Pentru spectrele de emisie excitate pe cale optică, adică pentru spectrele de fotoluminescență, radiația este polarizată (de asemenea și în cazul extrem de important al moleculelor orientate liber), ca și în cazul efectului Raman. După o direcție care formează un anumit unghi cu direcția radiației excitatoare se obține o anumită polarizare a luminescenței. Cercetările de polarizare a luminescenței (luminescență polarizată) sînt cele care permit să se obțină datele cele mai importante cu privire la momentele de dipol, magnetice și de cvadripol ale tranzițiilor electronice din molecule complicate și să se stabilească legătura dintre proprietățile acestor momente și structura moleculelor studiate.

Importanța studiului luminescenței polarizate a moleculelor complicate a fost arătată de către Vavilov. Cercetări fundamentale de luminescență polarizată a moleculelor și cristalelor aparțin lui Feofilov [108], în lucrările căruia se poate găsi o expunere amănunțită a problemelor tratate foarte pe scurt în cele ce urmează.

Vom analiza numai unele probleme privitoare la polarizarea luminescenței moleculelor.

De obicei polarizarea luminescenței se caracterizează prin gradul de polarizare. Să presupunem că radiația excitatoare se propagă de-a lungul axei η (fig. 27.11), iar observarea luminescenței se face după o direcție situată în planul $\xi\eta$ și care formează un unghi χ cu direcția η. Prin grad de polarizare se înțelege raportul

$$P_\beta = \frac{I_\parallel - I_\perp}{I_\parallel + I_\perp} = \frac{1 - \dfrac{I_\perp}{I_\parallel}}{1 + \dfrac{I_\perp}{I_\parallel}}, \qquad (27.50)$$

unde $I_\parallel$ este intensitatea componentei vibrațiilor luminoase paralelă cu axa ζ, iar $I_\perp$ intensitatea componentei perpendiculare pe axa ζ. Gradul de polarizare depinde de unghiul χ și de unghiul β dintre direcția vibrațiilor luminii excitatoare (în cazul vibrațiilor liniar polarizate) și axa ζ. În cazul $\beta = 0$ și $\chi = \frac{\pi}{2}$, adică atunci cînd pentru lumina excitatoare vibrațiile se efectuează de-a lungul axei ζ, iar observarea luminescenței se face după o direcție perpendiculară, adică după axa ξ, obținem tabloul reprezentat în figura 27.12 *. Atunci

$$P = \frac{I_\zeta - I_\eta}{I_\zeta + I_\eta} = \frac{1 - \dfrac{I_\eta}{I_\zeta}}{1 + \dfrac{I_\eta}{I_\zeta}}. \qquad (27.51)$$

Fig. 27.11. — Polarizarea luminescenței în cazul general.

Polarizarea luminescenței în cazul unor unghiuri χ și β date depinde de faptul care emițător elementar absoarbe și care emițător elementar emite lumină, cum și de faptul care este orientarea relativă în moleculă a emițătorului care absoarbe lumina excitatoare și a emițătorului care emite radiația de luminescență. Pentru radiația de dipol, această orientare relativă este determinată de unghiul dintre oscilatorul absorbant și cel emițător. Dacă se excită direct nivelul electronic, care este inițial pentru tranziția din emisie, atunci emițătorul elementar este același atît în absorbție, cît și în emisie. În acest caz, pentru radiația de dipol, oscilatorii emițători și absorbanți sînt identici și gradul de polarizare al luminescenței pentru molecule orientate liber este $\left(\text{pentru } \beta = 0 \text{ și } \chi = \frac{\pi}{2}\right)$

$$P_0 = \frac{1}{2} = 50\%. \qquad (27.52)$$

Rezultatul de mai sus se obține în felul următor. Dacă amplitudinea vibrațiilor luminii incidente este a_ζ, atunci amplitudinea b a vibrațiilor oscilatorului excitate de această lumină, orientat sub un unghi θ față de axa ζ (vezi fig. 27.12), este proporțională cu $a_\zeta \cos\theta$. Descompunînd vibrațiile oscilatorului după axele ζ și η, obținem amplitudinile $b_\zeta = b\cos(l, \zeta)$ și $b_\eta = b\cos(l, \eta)$, unde l este direcția oscilatorului. Cum $\cos(l, \zeta) = \cos\theta$, iar $\cos(l, \eta) = \sin\theta\sin\varphi$, aceste amplitudini sînt proporționale cu $\cos^2\theta$ și $\cos\theta\sin\theta\sin\varphi$. Pentru luminescență, intensitățile $I_\parallel = I_\zeta$ și $I_\perp = I_\eta$ ale componentelor vibrațiilor luminoase sînt proporționale cu b_ζ^2 și b_η^2, prin urmare proporționale cu $\cos^4\theta$ și, respectiv, $\cos^2\theta\sin^2\theta\sin^2\varphi$. Medierea după toate orientările la fel de probabile ale oscilatorului, solidar legat de moleculă, dă valori medii, proporționale cu $\int \cos^4\theta\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ și $\int \cos^2\theta\sin^2\theta\sin^2\varphi\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$, și în cele din urmă

$$\frac{I_\eta}{I_\zeta} = \frac{I_\perp}{I_\parallel} = \frac{\int \cos^2\theta\sin^2\theta\sin^2\varphi\sin\theta\, d\theta\, d\varphi}{\int \cos^4\theta\sin\theta\, d\varphi}. \qquad (27.53)$$

O integrare elementară pentru raportul I_η/I_ζ dă o valoare egală cu 1/3, de unde și rezultă egalitatea (27.52) pentru P_0.

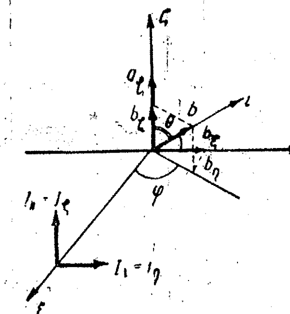


Fig. 27.12. — Polarizarea luminescenței în cazul în care observarea se face după direcție transversală ($\chi = \pi/2$).

Studiul fluorescenței polarizate permite să se rezolve trei genuri de probleme.

În primul rînd, găsind *diagramele de polarizare* care dau o distribuție spațială a polarizării luminescenței, putem determina natura emițătorilor elementari, deci stabili dacă aceștia sînt dipoli electrici sau magnetici sau cvadripoli. Asemenea diagrame de polarizare pentru dependența gradului de polarizare de unghiul χ, pentru un unghi β dat, de obicei pentru $\beta = 0$ și $\beta = \frac{\pi}{2}$ și pentru dependența gradului de polarizare de unghiul β, pentru un unghi χ dat, de obicei pentru $\chi = 0$ și $\chi = \frac{\pi}{2}$ (vezi fig. 27.11), pot fi calculate pentru diverse combinații de emițători elementari absorbanți și emițători cu diverse orientări relative. Se obțin diagrame de polarizare foarte diferite. Într-o serie de cazuri, calculate de Vavilov [382], ele sînt arătate în figura 27.13 (în această figură unghiul η corespunde unghiului ρ în notația noastră).

În al doilea rînd, studiind *spectrele de polarizare* (vezi mai sus p. 998) — curbele care dau dependența valorilor gradului de polarizare a luminescenței de frecvența luminii excitatoare — putem găsi orientarea relativă a emițătorilor elementari pentru emisie și absorbție. În cazul excitării în diverse bande de absorbție se pot obține și valori diferite ale gradului de polarizare, printre care și cele negative. Ultimul caz are loc în particular pentru radiația de dipol, cînd oscilatorul emițător este perpendicular pe cel absorbant.

În al treilea rînd, măsurînd *valorile extreme ale gradului de polarizare* observate în dreptul maximului spectrului de polarizare (în cazul eliminării

* Figura 27.12 este analogă cu figura 23.3 (p. 824). Gradul de polarizare se poate ușor lega de gradul de depolarizare $\rho = \frac{I_\perp}{I_\parallel} = \frac{I_\eta}{I_\zeta}$ definit acolo:

$$P = \frac{1 - \dfrac{I_\perp}{I_\parallel}}{1 + \dfrac{I_\perp}{I_\parallel}} = \frac{1 - \rho}{1 + \rho}.$$

Evident că pentru $\rho = 0$, $P = 1$.

depolarizării condiționate de diverși factori, nelegați în mod direct de structura moleculei), putem trage anumite concluzii cu privire la simetria moleculei. Se poate arăta, de exemplu, că pentru o moleculă plană cu o axă de simetrie perpendiculară, de ordinul $n \geqslant 3$, gradul de polarizare

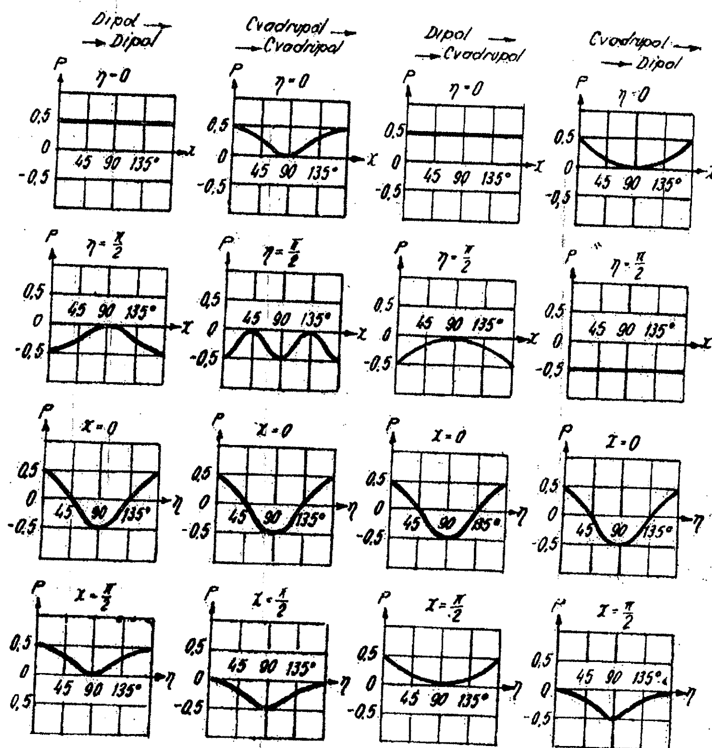


Fig. 27.13. — Diagrame de polarizare.

limită nu trece de 1/7, în timp ce pentru moleculele plane cu o simetrie mai joasă și care nu au o asemenea axă gradul de polarizare limită poate fi egal cu 1/2 [383]. Valorile gradului de polarizare mai mici de 1/7 se observă în cazul benzenului, care se bucură de simetria D_{6h}, și pentru o serie de derivați ai acestuia, pentru care absorbția și luminescența, ca și la benzen, sînt determinate de tranziții legate de excitarea electronilor nelocalizați din inelul benzenic. Pentru benzen C_6H_6, $P_0 = 7{,}7\%$, pentru toluen, $C_6H_5CH_3$, $P_0 = 5{,}8\%$, pentru mezitilen, $C_6H_3(CH_3)_3$ $P_0 = 8{,}75\%$.

O mare importanță prezintă cercetările de polarizare a fluorescenței soluțiilor. În afară de frecvența luminii excitatoare, gradul de polarizare depinde de timpul de viață al stării excitate τ, de viscozitatea mediului η, de temperatura absolută T, de concentrația moleculelor și se pot stabili o serie de relații care leagă aceste mărimi. Ne vom limita la indicarea formulei lui Perrin [387], care leagă gradul de polarizare P de τ, η și T. Ea este de forma

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right)\tau\frac{RT}{v\eta}, \tag{27.54}$$

unde R este constanta gazelor, v volumul molecular al moleculelor emițătoare, iar P valoarea-limită a polarizării, corespunzătoare la $\eta = \infty$.

ANEXE

Tabla numerelor de undă, corespunzătoare energiilor exprimate în electron volți

eV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,0	0	81	161	242	323	403	484	565	645	726
0,1	807	887	968	1 049	1 129	1 210	1 291	1 371	1 452	1 533
0,2	1 613	1 694	1 775	1 855	1 936	2 017	2 097	2 178	2 258	2 339
0,3	2 420	2 500	2 581	2 662	2 742	2 823	2 904	2 984	3 065	3 146
0,4	3 226	3 307	3 388	3 468	3 549	3 630	3 710	3 791	3 872	3 952
0,5	4 033	4 114	4 194	4 275	4 356	4 436	4 517	4 598	4 678	4 759
0,6	4 840	4 920	5 001	5 082	5 162	5 243	5 324	5 404	5 485	5 566
0,7	5 646	5 727	5 808	5 888	5 969	6 050	6 130	6 211	6 291	6 372
0,8	6 453	6 533	6 614	6 695	6 775	6 856	6 937	7 017	7 098	7 179
0,9	7 259	7 340	7 421	7 501	7 582	7 663	7 743	7 824	7 905	7 985
1,0	8 066	8 147	8 227	8 308	8 389	8 469	8 550	8 631	8 711	8 792
1,1	8 873	8 953	9 034	9 115	9 195	9 276	9 357	9 437	9 518	9 599
1,2	9 679	9 760	9 841	9 921	10 002	10 083	10 163	10 244	10 324	10 405
1,3	10 486	10 566	10 647	10 728	10 808	10 889	10 970	11 050	11 131	11 212
1,4	11 292	11 373	11 454	11 534	11 615	11 696	11 776	11 857	11 938	12 018
1,5	12 099	12 180	12 260	12 341	12 422	12 502	12 583	12 664	12 744	12 825
1,6	12 906	12 986	13 067	13 148	13 228	13 309	13 390	13 470	13 551	13 632
1,7	13 712	13 793	13 874	13 954	14 035	14 116	14 196	14 277	14 357	14 438
1,8	14 519	14 599	14 680	14 761	14 841	14 922	15 003	15 083	15 164	15 245
1,9	15 325	15 406	15 487	15 567	15 648	15 729	15 819	15 890	15 971	16 051
2,0	16 132	16 213	16 293	16 374	16 455	16 535	16 616	16 697	16 777	16 858
2,1	16 939	17 019	17 100	17 181	17 261	17 342	17 423	17 503	17 584	17 665
2,2	17 745	17 826	17 907	17 987	18 068	18 149	18 229	18 310	18 390	18 471
2,3	18 552	18 632	18 713	18 794	18 874	18 955	19 036	19 116	19 197	19 278
2,4	19 358	19 439	19 520	19 600	19 681	19 762	19 842	19 923	20 004	20 084
2,5	20 165	20 246	20 326	20 407	20 488	20 568	20 649	20 730	20 810	20 891
2,6	20 972	21 052	21 138	21 214	21 294	21 375	21 456	21 536	21 617	21 698
2,7	21 778	21 859	21 940	22 020	22 101	22 182	22 262	22 343	22 423	22 504
2,8	22 585	22 665	22 746	22 827	22 907	22 988	23 069	23 149	23 230	23 311
2,9	23 391	23 472	23 553	23 633	23 714	23 795	23 875	23 956	24 037	24 117

Continuare

eV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3,0	24 198	24 279	24 359	24 440	24 521	24 601	24 682	24 763	24 843	24 924
3,1	25 005	25 085	25 166	25 247	25 327	25 408	25 489	25 569	25 650	25 731
3,2	25 811	25 892	25 973	26 053	26 134	26 215	26 295	26 376	26 456	26 537
3,3	26 618	26 698	26 779	26 860	26 940	27 021	27 102	27 182	27 263	27 344
3,4	27 424	27 505	27 586	27 666	27 747	27 828	27 908	27 989	28 070	28 150
3,5	28 231	28 312	28 392	28 473	28 554	28 634	28 715	28 796	28 876	28 957
3,6	29 038	29 118	29 199	29 280	29 360	29 441	29 522	29 602	29 683	29 764
3,7	29 844	29 925	30 006	30 086	30 167	30 248	30 328	30 409	30 489	30 570
3,8	30 651	30 731	30 812	30 893	30 973	31 054	31 135	31 215	31 296	31 377
3,9	31 457	31 538	31 619	31 699	31 780	31 861	31 941	32 022	32 103	32 183
4,0	32 264	32 345	32 425	32 506	32 587	32 667	32 748	32 829	32 909	32 990
4,1	33 071	33 151	33 232	33 313	33 393	33 474	33 555	33 635	33 716	33 797
4,2	33 877	33 958	34 039	34 119	34 200	34 281	34 361	34 442	34 522	34 604
4,3	34 684	34 764	34 845	34 926	35 006	35 087	35 168	35 248	35 329	35 410
4,4	35 490	35 571	35 652	35 732	35 813	35 894	35 974	36 055	36 136	36 216
4,5	36 297	36 378	36 458	36 539	36 620	36 700	36 781	36 862	36 942	37 023
4,6	37 104	37 184	37 265	37 346	37 426	37 507	37 588	37 668	37 749	37 830
4,7	37 910	37 991	38 072	38 152	38 233	38 314	38 394	38 475	38 555	38 636
4,8	38 717	38 797	38 878	38 959	39 039	39 120	39 201	39 281	39 362	39 443
4,9	39 523	39 604	39 685	39 765	39 846	39 927	40 007	40 088	40 169	40 249
5,0	40 330	40 411	40 491	40 572	40 653	40 733	40 814	40 894	40 975	41 056
5,1	41 137	41 217	41 298	41 379	41 459	41 540	41 621	41 701	41 782	41 863
5,2	41 943	42 024	42 105	42 185	42 266	42 347	42 427	42 508	42 588	42 669
5,3	42 750	42 830	42 911	42 992	43 072	43 153	43 234	43 314	43 395	43 476
5,4	43 556	43 637	43 718	43 798	43 879	43 960	44 040	44 121	44 202	44 282
5,5	44 363	44 444	44 524	44 605	44 686	44 766	44 847	44 928	45 008	45 089
5,6	45 170	45 250	45 331	45 412	45 492	45 573	45 654	45 734	45 815	45 896
5,7	45 976	46 057	46 138	46 218	46 299	46 380	46 460	46 541	46 621	46 702
5,8	46 783	46 863	46 944	47 025	47 105	47 186	47 267	47 347	47 428	47 509
5,9	47 489	47 670	47 751	47 831	47 912	47 993	48 073	48 154	48 235	48 315
6,0	48 396	48 477	48 557	48 638	48 719	48 799	48 880	48 961	49 041	49 122
6,1	49 203	49 283	49 364	49 445	49 525	49 606	49 687	49 767	49 848	49 929
6,2	50 009	50 090	50 171	50 251	50 332	50 413	50 493	50 574	50 654	50 735
6,3	50 816	50 896	50 977	51 058	51 138	51 219	51 300	51 380	51 461	51 542
6,4	51 622	51 703	51 784	51 864	51 945	52 026	52 106	52 187	52 268	52 348
6,5	52 429	52 510	52 590	52 671	52 752	52 832	52 913	52 994	53 074	53 155
6,6	53 236	53 316	53 397	53 478	53 558	53 639	53 720	53 800	53 881	53 962
6,7	54 042	54 123	54 204	54 284	54 365	54 446	54 526	54 607	54 687	54 768
6,8	54 849	54 929	55 010	55 091	55 171	55 252	55 333	55 413	55 494	55 575
6,9	55 655	55 736	55 817	55 897	55 978	56 059	56 139	56 220	56 301	56 381
7,0	56 462	56 543	56 623	56 704	56 785	56 865	56 946	57 027	57 107	57 188
7,1	57 269	57 349	57 430	57 511	57 591	57 672	57 753	57 835	57 914	57 995
7,2	58 075	58 156	58 237	58 317	58 398	58 479	58 559	58 640	58 720	58 801
7,3	58 882	58 962	59 043	59 124	59 204	59 285	59 366	59 446	59 527	59 608
7,4	59 688	59 769	59 850	59 930	60 011	60 092	60 172	60 253	60 334	60 414

eV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
7,5	60 495	60 576	60 656	60 737	60 818	60 898	60 979	61 060	61 140	61 221
7,6	61 302	61 382	61 463	61 544	61 624	61 705	61 786	61 866	61 947	62 028
7,7	62 108	62 189	62 270	62 350	62 431	62 512	62 592	62 673	62 753	62 834
7,8	62 915	62 995	63 076	63 157	63 237	63 318	63 399	63 479	63 560	63 641
7,9	63 721	63 802	63 883	63 963	64 044	64 125	64 205	64 286	64 367	64 447
8,0	64 528	64 609	64 689	64 770	64 851	64 931	65 012	65 093	65 173	65 254
8,1	65 335	65 415	65 496	65 577	65 657	65 738	65 819	65 899	65 980	66 061
8,2	66 141	66 222	66 303	66 383	66 464	66 545	66 625	66 706	66 786	66 867
8,3	66 948	67 028	67 109	67 190	67 270	67 351	67 432	67 512	67 593	67 674
8,4	67 754	67 835	67 916	67 996	68 077	68 158	68 238	68 319	68 400	68 480
8,5	68 561	68 642	68 722	68 803	68 884	68 964	69 045	69 126	69 206	69 287
8,6	69 368	69 448	69 529	69 610	69 690	69 771	69 852	69 932	70 013	70 094
8,7	70 174	70 255	70 336	70 416	70 497	70 578	70 658	70 739	70 819	70 900
8,8	70 981	71 061	71 142	71 223	71 303	71 384	71 465	71 545	71 626	71 707
8,9	71 787	71 868	71 949	72 029	72 110	72 191	72 271	72 352	72 433	72 513
9,0	72 594	72 675	72 755	72 836	72 917	72 997	73 078	73 159	73 239	73 320
9,1	73 041	73 481	73 562	73 643	73 723	73 804	73 885	73 965	74 046	71 127
9,2	74 207	74 288	74 369	74 449	74 530	74 611	74 691	74 772	74 852	74 933
9,3	75 014	75 094	75 175	75 256	75 336	75 417	75 498	75 578	75 659	75 740
9,4	75 820	75 901	75 982	76 062	76 143	76 224	76 304	76 385	76 466	76 546
9,5	76 627	76 708	76 788	76 869	76 950	77 030	77 111	77 129	77 272	77 353
9,6	77 434	77 514	77 595	77 676	77 756	77 837	77 918	77 998	78 079	78 160
9,7	78 240	78 321	78 402	78 482	78 563	78 644	78 724	78 805	78 885	78 966
9,8	79 047	79 127	79 208	79 289	79 369	79 450	79 531	79 611	79 692	79 773
9,9	79 853	79 934	80 015	80 095	80 176	80 257	80 337	80 418	80 499	80 579
10,0	80 660									

Obs.: Tabela este calculată utilizînd factorul de transformare $1 eV = 8066,0\ cm^{-1}$, adică $1\ cm^{-1} = 1,23977 \cdot 10^{-4}$ eV (vezi tab. 1.1, pag. 20); în tabelele nivelelor de energie (122) a fost utilizat factorul de transformare $1\ cm^{-1} = 1,23950 \cdot 10^{-4}$ eV, şi, ca urmare, valorile energiei (în eV) sînt cu 0,02 % mai mici.

BIBLIOGRAFIE

I. MONOGRAFII, MANUALE ŞI ARTICOLE DE ANSAMBLU

a) Chestiuni generale de optică

1. И. Ньютон, Лекции по оптике, изд. АН СССР, 1946; Оптика, Гостехиздат, 1954.
2. С. И. Вавилов, Микроструктура света, изд. АН СССР, 1950; vezi de asemenea Собр. соч., т. II.
3. Р. Вуд, Физическая оптика, ОНТИ, 1936; Г.С. Ландсберг, Оптика, Гостехиздат, 1957.
4. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, Гостехиздат, 1951.
5. Ш. Фабри, Общее введение в фотометрию, ГТТИ, 1934.

b) Spectroscopie atomică şi chestiuni conexe

6. N. Bohr, Atom, Enzyclop. Britt., vol. 2 (ediţia 1928 şi următoarele).
7. С. Э. Фриш, Атомные спектры, ГТТИ, 1933.
8. А. Н. Теренин, Введение в спектроскопию, Кубуч, 1933.
9. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, Физматгиз, 1959.
10. А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, т. 1, Гостехиздат, 1956 (prima ediţie germană: A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 1919).
11. Г. Герцберг, Атомные спектры и строение атомов, ИЛ, 1948 (există o a doua ediţie engleză: G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, 2ed., 1950).
12. F. Hund, Linienspektren und Periodisches System der Elemente, 1927.
13. H. White, Introduction to Atomic Spectra, 1934.
14. Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.
15. М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, Гостехиздат, 1953.
16. W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, 1928.
17. E. Back, A. Landé, Zeeman-Effekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, 1925; E. Back, Zeeman-Effekt, Handb. d. Exper. Phys., Band 22, 1, 1929; J. Van der Bosch, Zeeman-Effekt, Handb. d. Phys., Band 28, 296, 1957.
18. В. Н. Колесников, Л. В. Лесков, Вероятность оптических переходов для атомов и двухатомных молекул, УФН 65, 3, 1958.
19. Л. А. Борисоглебский, Запрещенные линии в атомных спектрах, УФН *66*, 603, 1958.
20. И. Б. Боровский, Физические основы рентгеноспектральных исследований, изд. МГУ, 1956.
21. Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, изд. АН СССР, 1956.
22. А. Митчелл, М. Земанский, Резонансное излучение и возбужденные атомы, ОНТИ, 1937.

23. С. Э. Фриш, Роль эффективных сечений атомов при возбуждении спектров, УФН *61*, 461, 1957.
24. И. И. Собельман, О теории ширины атомных спектральных линий, УФН *54*, 551, 1954.
24a. G. Traving, Über die Theorie der Druckverbreihung von Spektrallinien, 1960.
24b. H. Margenau, M. Lewis, Structure of Spectral Lines from Plasma, Rev. Mod. Phys. *31*, 569, 1959.
25. Ш. Чен, М. Такео, Уширение и сдвиг спектральных линий, создаваемые посторонними газами, УФН *66*, 391, 1958.
26. R. Breene, Line Shape, Rev. Mod. Phys. *29*, 94, 1957.
27. М. Гепперт-Майер, И. Иенсен, Элементарная теория ядерных оболочек, ИЛ, 1958.
28. E. Feenberg, Shell Theory of the Nucleus, 1955.
29. Обобщенная модель ядра. Современные проблемы физики, ИЛ, № 9, 1955; № 2, 1956.
30. Н. Рамзей, Моменты и статистика ядер (din cartea: „Экспериментальная ядерная физика", sub red. Э. Сегре, т. I, pag. 299, ИЛ, 1955).
31. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства атомного ядра, Гостехиздат, 1948.
32. Г. Копферман, Ядерные моменты, ИЛ, 1960.
33. B. Blin-Stoyle, Theories of Nuclear Moments, 1957 (monografie); Theories of Nuclear Moments, Rev. Mod. Phys. *28*, 75, 1956 (articole de ansamblu).
34. С. Э. Фриш, Спектроскопическое определение ядерных моментов, Гостехиздат, 1948.
35. А. Р. Стриганов, Ю. П. Донцов, Изотропический эффект в атомных спектрах, УФН *55*, 315, 1955.
36. В. Е. Аркадьев, О магнитной спектроскопии и радиоспектроскопии атомного ядра, УФН *44*, 80, 1951.
37. Э. Эндрью, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, 1957.
38. А. Леше, Ядерная индукция, ИЛ, 1961.
39. P. Grivet, La résonance paramagnétique nucléaire, 1955.
40. Д. Инграм, Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах, ИЛ, 1959.
41. М. А. Ельяшевич, Современное состояние радиоспектроскопии, УФН *54*, 513, 1954.
42. Н. Рамзей, Молекулярные пучки, ИЛ, 1960.
43. P. Kusch, Atomic and Molecular Beam Spectroscopy, Handb. d. Phys., Band 37/1, 1, 1959.
44. П. Гомбаш, Статистическая теория атома и её применения, ИЛ, 1951.
45. М. И. Подгорецкий, Мезоатомы, УФН *51*, 253, 1953; Д. Д. Иваненко, Г. Е. Пустовалов, Мезоатомы, УФН *61*, 27, 1957; D. West, Mesonic Atoms, Rep. Progr. Phys. *21*, 271, 1958.

c) Spectroscopie moleculară şi chestiuni conexe

46. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949 (a doua ediţie engleză: G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, 1950).
47. Р. Крониг, Полосатые спектры и строение молекул, ГНТИУ, 1935.
48. H. Sponer, Molekülspektren und ihre Anwendung auf Chemische Probleme, Band 1, 1935; Band 2, 1936.
48a. S. Penner, Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, 1959.
49. E. Teller: Theorie der langwelligen Molekülspektren, Handb. u. Jahrb. d. Chem. Phys., Band 9/II, 43, 1934.
50. R. Mulliken, Interpretation of Band Spectra, Rev. of Mod. Phys. *2*, 60, 1930 (part I); *3*, 89, 1931 (part II); *4*, I, 1932 (part III).
51. К. В. Никольский, Квантовая механика молекулы, ГТТИ, 1934.
52. O. W. Richardson, Molecular Hydrogen and its Spectrum, 1934.
53. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949.

54. H. Nielsen, Vibration-Rotation Energies of Molecules, Rev. Mod. Phys. *23*, 90, 1951; The Vibration-Rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infrared, Handb. d. Phys., Band 37/I, 173, 1959.
55. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. I şi 2, Гостехиздат, 1949.
55 a. Л. С. Маянц, Теория и расчёт колебаний молекул, изд. АН СССР, 1960.
56. М. А. Ельяшевич, Механика колебаний молекул, УФН *28*, 482, 1946.
57. Е. Вильсон, Д. Дешиус, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, ИЛ, 1960.
58. Ta-You-Wu, Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules, 1939.
59. G. Rosenthal, G. Murphy, Group Theory and the Vibrations of Polyatomic Molecules, Rev. Mod. Phys. *8*, 317, 1936.
60. Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и раман-эффект, ОНТИ, 1935.
61. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952.
62. Mizuschima, Raman-Effect, Handb. d. Phys., Band *26*, 171, 1958.
63. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, изд. АН СССР, 1956.
64. М. М. Сущинский, Применение комбинационного рассеяния света к исследованию состава и строения вещества, УФН *63*, 301, 1957.
65. М. М. Сущинский, Применение вращательных спектров комбинационного рассеяния для определения структурных параметров молекул, УФН *65*, 441, 1958.
66. К. Шефер и Ф. Матосси, Инфракрасные спектры, ОНТИ, 1935.
67. Ж. Леконт, Инфракрасные спектры, ИЛ, 1958; J. Lecompte, Spectroscopie dans l'infrarouge, Handb. d. Phys., Band 26, 244, 1958.
68. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957.
69. М. Стренберг, Радиоспектроскопия, ИЛ, 1956.
70. С. Таунс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, ИЛ, 1959.
71. В. Горди, В. Смит, Р. Трамборуло, Радиоспектроскопия, ИЛ, 1955.
72. S. Brownstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance and Molecular Structure, Chem. Rev. *59*, 463, 1959.
73. J. Wertz, Nuclear and Electronic Spin Magnetic Resonance, Chem. Rev. *55*, 829, 1955.
74. У. Орвилл-Томас, Ядерное квадрупольное взаимодействие и химическая связь, Успехи химии *27*, 731, 1958.
75. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, 1960.
76. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, изд. АН СССР, 1955.
77. Г. Стюарт, Структура молекул, ГНТИУ, 1937.
78. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ, 1957.
79. А. Фаркас, Орто-водород, пара-водород и тяжёлый водород, ОНТИ, 1936.
80. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, изд. МГУ, 1956.
81. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. I, ИЛ, 1955; Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1959.
82. М. Г. Веселов, Элементарная квантовая механика атомов и молекул, Гостехиздат, 1955.
83. Состояние теории химического строения в органической химии, Доклад комиссии ОХН АН СССР, Изд. АН СССР, 1954.
83a. В. Хюккель, Химическая связь, ИЛ, 1960.
84. В. Гайтлер, Квантовая теория и гомеополярная химическая связь, ГНТИУ, 1934; М. Борн, Химическая связь и квантовая механика, ГНТИУ, 1932.
85. C. Coulson, Valence, 1952.

65 – c. 168

86. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1948.
87. Г. Гельман, Квантовая химия, ОНТИ, 1937.
87a. У. Козман, Введение в квантовую химию, ИЛ, 1960.
88. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
89. H. Longuet-Higgins, Recent Development in Molecular Orbitals Theory, Adv. Chem. Phys. *1*, 239, 1958.
90. Ван-Аркель, де-Бур, Химическая связь с электростатической точки зрения, ОНТИ, 1935.
91. О. Райс, Электронное строение и химическая связь в неорганической химии, ИЛ, 1949.
92. А. Гейдон, Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИЛ, 1949 (există o a doua ediţie engleză : A. Gaydon, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, 2 ed., 1953).
92a. В. Н. Сошников, Абсолютные интенсивности электронных переходов в двухатомных молекулах, УФН *74*, 61, 1961.
93. W. Finkelburg, Kontinuierliche Spektren, 1938; Kontinuierliche Spektren, Handb. d. Phys., Band *28*, 79, 1957.
94. Р. Пирс, А. Гейдон, Отождествление молекулярных спектров, ИЛ, 1949 (există o a doua ediţie engleză : R. Pearse, A. Gaydon, Identification of Molecular Spectra, 1950).
95. А. Гейдон, Спектроскопия пламен, ИЛ, 1959.
96. H. Sponer, E. Teller, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Rev. Mod. Phys. *13*, 76, 1941.
97. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, ИЛ, 1957.
98. T. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, 1951.
99. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, изд. АН СССР, 1947.
99a. C. Sandorphy, Les spectres électroniques en chimie théorique, 1959.
100. С. Рид, Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, ИЛ, 1960.
101. Д. Инграм, Парамагнитный резонанс и его применения к изучению свободных радикалов, ИЛ, 1961.
102. В. Д. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твёрдых веществ, Гостехиздат, 1951.
103. П. Прингсгейм, Флоуресценция и фосфоресценция, ИЛ, 1951.
104. G. Garlick, Luminescence, Handb. d. Phys., Band 26, I, 1958.
105. В. Пайпер, Ф. Вильямс, Электролюминесценция, УФН *70*, 621, 1960.
106. Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, изд. АН БССР, 1956.
107. Б. И. Степанов, Закон Вавилова, УФН *58*, 3, 1956.
108. П. П. Феофилов, Поляризованная люминесценция, УФН *36*, 417, 1948; Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов, Физматгиз, 1959.
109. В. Н. Кондратьев, М. А. Ельяшевич, Элементарные процессы обмена энергии в газах, ГТТИ, 1933.
110. И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, Гостехиздат, 1956.

d) Spectroscopie aplicată

111. С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, 1946.
112. В. К. Прокофьев, Фотографические методы спектрального анализа, ч. 1 и 2, Гостехиздат, 1951.
113. В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ, 2-е изд., Гостехиздат, 1951.
114. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, ИЛ, 1959.
115. С. Э. Фриш, Техника спектроскопии, изд. ЛГУ, 1936.

116. Ф. А. Королев, Спектроскопия высокой разрешающей силы, Гостехиздат, 1953.
117. Н. Г. Ярославский, Методика и аппаратура длинноволновой инфракрасной спектроскопии, УФН *62*, 159, 1957.
118. Я. Бобович, В. Пивоваров, Аппаратура и методы исследования спектров комбинационного рассеяния в газах, УФН *60*, 689, 1956.
119. Д. Гаррисон, Р. Лорд, Д. Луфбуров, Практическая спектроскопия, ИЛ, 1950; Р. Сойер, Экспериментальная спектроскопия, ИЛ, 1953.
120. М. М. Гуревич, О спектральном распределении мощности излучения, УФН *62*, 159, 1959 (vezi de asemenea : В. А. Сапожников, УФН *70*, 387, 1960).
121. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, Таблицы спектральных линий, Гостехиздат, 1952.
122. C. Moore, Atomic Energy Levels, Vol. I (1H–23V), 1949; Vol. II (24Cr–41Nb), 1952; Vol. III (42Mo–57La, 72Hf–89Ac), 1958.
123. H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen, 1925.
123a. B. Edlén, The Dispersion of Standard Air, J. Opt. Soc. *43*, 339, 1953.

e) Fizică teoretică, astrofizică şi alte chestiuni

124. E. Cohen, K. Crawe, J. du Mond, The Fundamental Constants of Physics, 1957 (monografie); E. Cohen, J. du Mond, The Fundamental Constants of Atomic Physics, Handb. d. Phys., Band 35, 1957; E. Cohen, J. du Mond, T. Layton, J. Rollet, Analysis of Variance of the 1952 Data on the Atomic Constants and a New Adjustment, 1955; Rev. Mod. Phys. *27*, 363, 1955 (vezi de asemenea : Новые значения мировых постоянных, УФН *65*, 727, 1958, şi J. du Mond, Ann. of Phys. *7*, 365, 1959).
125. А. С. Компанеец, Теоретическая физика, Гостехиздат, 1957.
126. Г. Гольдстейн, Классическая механика, Гостехиздат, 1957.
127. Б. В. Булгаков, Колебания, Гостехиздат, 1954.
128. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Теория поля, 3-е изд., Физматгиз, 1960.
129. Э. В. Шпольский, Атомная физика, Гостехиздат т. I, 1951 (4-е изд.); т. 2, 1952 (3-е изд.).
130. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, 2-е изд., Гостехиздат, 1949.
131. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Гостехиздат, 1948.
132. Л. Шифф, Квантовая механика, ed. 2-a, ИЛ, 1959.
133. F. Hund, Allgemeine Quantenmechanik des Atom und Molekulbaues, Handb. d. Phys., Band 24/I, 561, 1933; Quantenmechanik der Atome, Handb. d. Phys., Band 36, 1, 1956.
134. Г. Бете, Е. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960.
135. В. А. Фок, Начала квантовой механики, Кубуч, 1932.
136. А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, т. 2, Гостехиздат, 1956.
136a. Д. Хартри, Расчет атомных структур, ИЛ, 1960.
136b. П. Гомбаш, Проблема многих тел в квантовой механике (теория и методы решения), 2-е изд., ИЛ, 1959.
137. Г. С. Любарский, Теория групп и её применение в физике, Физматгиз, 1958.
138. E. Wigner, Gruppentheorie und ihre Anwendungen auf die Quantenmechanik und Atomspektren, 1931.
139. С. Багавантам, Т. Венкатарайуду, Теория групп и её применения к физическим проблемам, ИЛ, 1959.
140. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.
141. М. Роуз, Теория мультиполей, ИЛ, 1955.
142. В. Паули, Релятивистская теория элементарных частиц, ИЛ, 1947.

143. Л. В. Грошев, И. С. Шапиро, Спектроскопия атомных ядер, Гостехиздат, 1952.

143a. Бета- и гамма-спектроскопия, sub red. lui К. Зигбан, Физматгиз, 1959.

144. Г. Месси, Е. Бархоп, Электронные и ионные столкновения, ИЛ, 1958.

145. С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, Гостехиздат, 1952.

146. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, Гостехиздат, 1955.

147. J. van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, 1932.

148. А. Шубников, Е. Флинт, Г. Бокий, Основы кристаллографии, Изд. АН СССР, 1940.

149. В. В. Соболев, Перенос лучистой энергии в атмосферах звёзд и планет, Гостехиздат, 1956; С. Чандрасекар, Перенос лучистой энергии, ИЛ, 1953; Э. Р. Мустель, Звездные атмосферы, Физматгиз, 1960.

149a. Д. А. Франк-Каменецкий, Физические процессы внутри звёзд, Физматгиз, 1959.

150. E. Milne, Thermodynamics of Stars, Handb. d. Astrophys., Band 3/I, 1930.

151. В. А. Амбарцумян, Э. Р. Мустель, А. Б. Северный, В. В. Соболев, Теоретическая астрофизика, Гостехиздат, 1952.

152. А. Унзольд, Физика звёздных атмосфер, ИЛ, 1949 (există o nouă ediţie germană: A. Unsöld, Physik der Sternenatmosphären, Zweite Auflage, 1955).

153. И. С. Шкловский, Космическое радиоизлучение, Гостехиздат, 1956.

154. И. С. Шкловский, Солнечная корона, Гостехиздат, 1951.

155. С. Митра, Верхняя атмосфера, ИЛ, 1955.

155a. К. Я. Кондратьев, Лучистая энергия Солнца, Гидрометеоиздат, 1954; К. Я. Кондратьев, О. П. Филипович, Тепловой режим верхних слоёв атмосферы, Гидрометеоиздат, 1960.

2. LUCRĂRI ORIGINALE

a) Lucrări care prezintă dezvoltarea spectroscopiei pînă la crearea mecanicii cuantice (în ordine cronologică)

156. W. Wollaston, Phil. Trans. Roy. Soc. II, 265, 1802 (descoperirea liniilor întunecate în spectrul Soarelui).

157. J. Frauenhofer, Gilberts Ann. *56*, 264, 1817 (studiu amănunţit al liniilor întunecate din spectrul Soarelui).

158. G. Stokes, Phil. Trans. Roy. Soc. *143*, 463, 1852 (deplasarea spectrului de emisie faţă de spectrul de absorbţie).

159. G. Kirchhoff, Monatsber. Akad. d. Wiss., 662, 783, 1859; Pogg. Ann. *109*, 148, 275, 1860 (legătura dintre puterea de emisie şi cea de absorbţie a corpurilor).

160. R. Bunsen, G. Kirchhoff, Pogg. Ann. *110*, 160, 1860; *113*, 337, 1861 (descoperirea analizei spectrale).

161. J. Balmer, Ann. d. Phys. und Chemie *25*, 80, 1885 (regularităţi în spectrul hidrogenului).

162. H. Deslandres, C. R. *103*, 375, 1886 (regularităţi privind seriile din spectrele de bande).

163. E. Wiedeman, Wied. Ann. *34*, 446, 1888; *37*, 117, 1889 (definiţia luminescenţei).

164. R. Rydberg, C. R. *110*, 394, 1890; Wied. Ann. *50*, 625, 1893; Astrophys. J. *4*, 91, 1896 (regularităţi şi serii în spectrele metalelor alcaline).

165. H. Kayser, C. Runge, Wied. Ann. *41*, 302, 1890; *43*, 385, 1891; *46*, 225, 1892; *48*, 126, 1893; C. Runge, F. Paschen, Berl. Ber. 139, 1895; Astrophys. J. *3*, 4, 1895; Wied. Ann. *61*, 641, 1897 (formule de serii).

166. J. Larmor, Phil. Mag. *44*, 503, 1897 (precesia orbitelor electronice în cîmp magnetic).

167. P. Zeeman, Phil. Mag. *5*, 43, 226, 1897 (descoperirea despicării liniilor spectrale în cîmp magnetic).

168. E. Pickering, Astrophys. J. *4*, 369, 1896; *5*, 94, 1897 (seria heliului ionizat).

169. R. Wood, Phil. Mag. *10*, 513, 1905 (emisia de rezonanţă a vaporilor de sodiu).

170. W. Ritz, Phys. Zs. *9*, 521, 1908; Gesammelte Werke, 1911 (regularităţi şi serii în spectrele atomilor, principiul de intercombinaţie).

171. Д. С. Рождественский, ЖРФХО *42*, 87, 1910; Работы по аномальной дисперсии в парах металлов, Изд. АН СССР, 1955 (dispersia anomală în vapori de sodiu şi alte metale).

172. Т. П. Кравец, Абсорбция света в растворах окрашенных веществ, Диссертация, изд. Имп. Московского инженерного училища, ч. 2, вып. 6, 1912; Труды по физике, Изд. АН СССР, 1959 (legătura dintre tăria oscilatorului şi coeficientul de absorbţie în cazul bandelor de absorbţie).

173. A. Fowler, Monthly Notices, 73, 1912 (seria heliului ionizat).

174. F. Paschen, E. Back, Ann. d. Phys. *39*, 897, 1912; *40*, 960, 1913 (despicarea liniilor spectrale în cîmpuri magnetice intense).

175. N. Bohr, Phil. Mag. *26*, 1, 476, 857, 1913 (teoria atomului şi a spectrelor atomice).

176. H. Moseley, Phil. Mag. *26*, 1024, 1913; *27*, 703, 1914 (regularităţi în spectre roentgen şi interpretarea lor).

177. J. Frank, H. Hertz, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. *15*, 34, 373, 613, 929, 1914; *16*, 12, 457, 512, 1914; *18*, 213, 1916 (excitarea atomilor prin şoc electronic).

178. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. *51*, 1, 1916 (orbite eliptice ale electronilor din atom şi interpretarea spectrelor atomice).

179. J. Stark, Sitzungsber. Berl. Akad. d. Wiss. *40*, 932, 1913; Ann. d. Phys. *43*, 965, 983, 1914 (descoperirea despicării liniilor spectrale în cîmp electric).

180. K. Schwartzschild, Sitzungsber. Berl. Akad. d. Wiss. 548, 1916 (teoria efectului Stark; interpretarea spectrelor moleculare).

181. P. Epstein, Ann. d. Phys. *50*, 489, 1916; Phys. Zs. *17*, 148, 1916 (teoria efectului Stark).

182. A. Einstein, Mitt. Phys. Ges. Zürich *18*, 1916; Phys. Zs. *18*, 121, 1917 (tratarea cuantică a echilibrului dintre radiaţie şi substanţă).

183. J. Holtsmark, Phys. Zs. *20*, 162, 1919; *25*, 73, 1924; P. Debye, Phys. Zs. *20*, 160, 1919 (lărgirea prin efect Stark a liniilor spectrale ca urmare a ciocnirilor).

184. Д. С. Рождественский, Спектральный анализ и строение атомов, Труды ГОИ, т. I, вып. 6, 1920 (regularităţi în spectre atomice).

185. Н. Бор, Три статьи о спектрах и строении атомов, Госиздат, 1923, traducere din l. germană, ediţia 1922 (spectrele atomilor; teoria sistemului periodic al elementelor al lui Mendeleev).

186. O. Klein, S. Rosseland, Zs. f. Phys. *4*, 46, 1921 (ciocniri de speţa a doua).

187. G. Cario, J. Frank, Zs. f. Phys. *11*, 161, 1922 (fluorescenţa sensibilizată).

188. A. Kratzer, Ann. d. Phys. *67*, 127, 1923; Zs. f. Phys. *3*, 289, 1920; *16*, 353, 1923; *23*, 198, 1924 (teoria spectrelor moleculare).

189. W. Pauli, Naturwiss. *12*, 741, 1924 (momentele nucleare ca o cauză a structurii hiperfine).

190. S. Goudsmit, G. Uhlenbeck, Naturwiss. *13*, 953, 1925; Nature *117*, 264, 1924 (descoperirea spinului electronului).

191. W. Pauli, Zs. f. Phys. *31*, 765, 1925 (principiul de excluziune).

192. H. Russel, F. Saunders, Astrophys. J. *61*, 98, 1925 (schema cuplajului normal în cazul spectrelor complicate).

193. J. Frank, Trans. Far. Soc. *21*, 536, 1925 (fotodisocierea moleculelor; invarianţa distanţelor dintre nuclee şi a vitezelor lor în cazul tranziţiilor electronice).

194. А. Н. Теренин, Zs. f. Phys. *31*, 26, 1925; *37*, 98, 1926 (excitarea optică a vaporilor metalici).

195. V. Raman, Nature, *121*, 501, 619, 711, 1928 (descoperirea efectului Raman în lichide).

196. Л. И. Мандельштам, Г. С. Ландсберг, ЖРФХО *60*, 335, 1928; Naturwiss. *16*, 557, 1928; C. R. *189*, 109, 1928 (descoperirea efectului Raman la cristale).

197. Л. Н. Добрецов, А.Н. Теренин, Naturwiss. *16*, 656, 1928 (structura hiperfină a liniilor D ale sodiului).

198. A. H. Филиппов, Zs. f. Phys. *69*, 526, 1931; A. H. Филиппов, B. K. Прокофьев, Zs. f. Phys. *69*, 526, 1931 (determinarea tăriilor oscilatorilor pentru atomii metalelor alcaline prin metoda dispersiei anormale).
199. R. Birge, D. Menzel, Phys. Rev. *37*, 1669, 1931 (posibilitatea descoperirii izotopului greu al hidrogenului prin metoda spectrală).
200. H. Urey, F. Brickwedde, G. Murphy, Phys. Rev. *39*, 164, 564, 1932; *40*, 1, 1933 (descoperirea izotopului greu al hidrogenului prin metoda spectrală).

b) Lucrări teoretice asupra spectrelor atomice și probleme conexe

201. W. Heisenberg, P. Jordan, Zs. f. Phys. *37*, 263, 1926 (corecții relativiste la ecuația lui Schrödinger).
202. H. Bethe, Ann. d. Phys. *3*, 133, 1929 (teoria despicării nivelelor atomilor în cîmpul rețelei cristaline).
203. J. Neumann, E. Wigner, Phys. Zs. *39*, *467*, 1929 (regula de neintersectare).
204. Л. Ландау, Zs. f. Phys. *64*, 629, 1930 (diamagnetismul electronilor liberi).
205. H. Kramers, Proc. Akad. Sci. Amst. *33*, 959, 1930 (dubla degenerare în cîmp electric în cazul unui număr impar de electroni).
206. E. Wigner, Gött. Nachr. 546, 1932 (legătura dintre dubla degenerare și reversibilitatea timpului în cazul unui număr impar de electroni).
207. D. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. *24*, 189, 1928 (metoda cîmpului self-consistent).
208. B. A. Фок, Труды ГОИ, т. 5, вып. *51*, 1931; Zs. f. Phys. *61*, 126, 1930 (metoda cîmpului self-consistent cu schimb).
209. J. Slater, Phys. Rev. *34*, 1293, 1930 (metoda de calcul a atomilor cu mai mulți electroni).
209a. L. Pauling, Proc. Roy. Soc. *114*, 181, 1927 (funcții de undă hidrogenoide).
210. E. Fermi, Zs. f. Phys. *59*, 680, 1930 (teoria intensităților relative ale dubleților din spectrele atomilor metalelor alcaline).
211. B. A. Фок, ЖЭТФ, *4*, *5*, 1934; *5*, 891, 1935 (teoria despicării de dubleți în spectrele atomilor metalelor alcaline).
212. B. A. Фок, Изв. АН СССР, seria fiz. *2*, 169, 1935 (simetria cvadridimensională pentru atomul de hidrogen).
213. W. Heisenberg, Zs. f. Phys. *39*, 499, 1927 (calculul aproximativ al atomului de heliu).
214. E. Hylleraas, Zs. f. Phys. *48*, 469, 1928; *54*, 347, 1929; *65*, 209, 1930 (calculul exact al atomului de heliu după metoda variațională).
215. S. Goudsmit, Phys. Rev. *31*, 946, 1928; S. Goudsmit, C. Humphreys, Phys. Rev. *31*, 960, 1938 (teoria factorilor despicării de multipleți).
216. G. Araki, Progr. Theor. Phys. *3*, 152, 262, 1948; R. Trees, Phys. Rev. *82*, 683, 1951 (teoria abaterilor de la regula intervalelor).
217. M. И. Петрашень, A. И. Яноух, Вестник ЛГУ, nr. 2, 135, 1955 (teoria îmbunătățită a intensităților relative ale dubleților în spectrele atomilor metalelor alcaline).
218. G. Racah, Physica, *16*, 651, 1950 (teoria spectrului Th III).
219. Г. Ф. Друкарев, ЖЭТФ *25*, 139, 1953; *31*, 287, 1956 (teoria ciocnirilor dintre electroni lenți și atomi).

c) Lucrări de spectroscopie atomică și domenii conexe

220. M. Catalan, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. *223*, 127, 1922 (multipleții din spectrul manganului).
221. H. Russel, Phys. Rev. *29*, 781, 1927; R. Gibbs, D. Wilber, H. White, Phys. Rev. *29*, 790, 1927; G. Shudemann, J. Frankl. Inst. *224*, 501, 1937 (termenii pentru configurații formate din electroni echivalenți).
222. H. Beutler, Zs. f. Phys. *86*, 710, 1933; *87*, 29, 1934; H. Beutler, K. Guggenheim, Zs. f. Phys. *87*, 176, 1934 (excitarea electronilor din pături interioare).

223. C. Humphreys, J. Res. Nat. Bur. Stand. *50*, 1, 1953 (a șasea serie spectrală a atomului de hidrogen).
224. I. Bowen, Astrophys. J. *67*, 1, 1928 (identificarea liniilor interzise din spectrele nebulozităților).
225. W. Grotrian, Naturwiss. *27*, 214, 1939 (identificarea liniilor fierului în spectrul coronei solare).
226. B. Edlén, Zs. f. Astrophys. *22*, 47, 1942 (identificarea principalelor linii din corona solară).
227. A. King, Astrophys. J. *56*, 318, 1922 (Studiul spectrelor atomilor excitați într-un cuptor electric de temperaturi înalte).
228. A. King, Astrophys. J. *87*, 24, 1938 (intensitățile în spectrul fierului).
229. H. Hartmann, Zs. f. Phys. Chem. *4*, 376, 1955; L. Orgel, J. Chem. Phys. *23*, 1004, 1819, 1824, 1955 (despicarea nivelelor ionilor elementelor de tranziție în cîmpuri cu simetrie cristalină).
230. L. Broer, C. Gorter, J. Hoogschagen, Physica 11, 231, 1945 (probabilitățile tranzițiilor pentru ionii din cristale și soluții).
231. H. Russel, Astrophys. J. *96*, 11, 1942; J. Opt. Soc. *40*, 550, 1950 (interpretarea spectrului gadoliniului).
232. J. van Vleck, Phys. Rev. *74*, 1168, 1948 (îngustarea de rezonanță a liniilor spectrale).
233. И. И. Собельман, Л. А. Вайнштейн, ДАН СССР *90*, 757, 1953 (luarea în considerare a neomogenității cîmpului în cazul lărgirii prin efect Stark a liniilor spectrale).
234. И. И. Собельман, ДАН СССР *87*, 653, 1953; Изв. АН СССР, сер. физ. *17*, 554, 1953 (teoria unor efecte de lărgire a liniilor spectrale).
235. B. C. Милианчук, ДАН СССР *59*, 671, 1948; *67*, 1001, 1949; *68*, 41, 1949; Материалы X Всесоюзного совещ. по спектроскопии, т. 2, стр. 5, 1958 (acțiunea unui cîmp electric neomogen asupra spectrelor atomice).

d) Lucrări privind efectul Zeeman, rezonanța magnetică, structura hiperfină și probleme conexe

236. L. Ornstein, H. Burger, Zs. f. Phys. *28*, 135, 1924; *29*, 241, 1924; R. Kronig, S. Goudsmit, Naturwiss. *13*, 90, 1925; Zs. f. Phys. *31*, 885, 1925; H. Hönl, Zs. f. Phys. *31*, 340, 1925 (intensitățile componentelor în efectul Zeeman).
237. W. Pauli, Zs. f. Phys. *16*, 155, 1923 (regula sumelor pentru factorii g).
238. A. Shenstone, H. Blair, Phil. Mag. *8*, 765, 1925; Ф. М. Герасимов, ЖЭТФ *9*, 1036, 1939 (analiza unui tablou de despicare parțial rezolvat în efectul Zeeman).
239. П. Л. Капица, П. Г. Стрелков, Э. Я. Лаурман, ЖЭТФ, *8*, 276, 1938 (efectul Zeeman în cîmpuri extrem de intense).
240. G. Harrison, F. Bitter, Phys. Rev. *57*, 15, 1940 (efectul Zeeman în cîmpuri magnetice foarte intense).
241. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Phys. Zs. d. Sow. *8*, 153, 1935 (teoria rezonanței feromagnetice).
242. Б. Г. Лазарев, Л. В. Шубников, Phys. Zs. d. Sow. *11*, 445, 1937 (descoperirea paramagnetismului nuclear).
243. I. Rabi, L. Zacharias, S. Milman, P. Kusch, Phys. Rev. *53*, 318, 1938; *55*, 526, 1939; I. Rabi, J. Zacharias, S. Milman, J. Kellog, Phys. Rev. *55*, 728, 1939; *56*, 728, 1939 (rezonanța magnetică în fascicule moleculare).
244. P. Kusch, S. Milman, I. Rabi, Phys. Rev. *57*, 765, 1940 (rezonanța magnetică în fascicule atomice).
245. Е. К. Завойский, J. Phys. USSR *9*, 245, 1945; *10*, 170, 1946 (descoperirea rezonanței paramagnetice).
246. E. Purcell, H. Torrey, R. Pound, Phys. Rev. *69*, 37, 1946; F. Bloch, Phys. Rev. *69*, 127, 1946; *70*, 460, 474, 1946 (descoperirea rezonanței magnetice nucleare).
247. C. Townes, Phys. Rev. *70*, 109, 665, 1946; B. Bleaney, R. Penrose, Proc. Phys. Soc. Lond. *60*, 83, 1948; R. Carplus, Phys. Rev. *73*, 1120, 1948; *74*, 223, 1948 (efectul de saturare în domeniul radiofrecvențelor).

248. W. Lamb, R. Retherford, S. Triebwasser, E. Dayhoff, Phys. Rev. *79*, 549, 1950. Vezi traducerea: УФН *45*, 553, 1951 (p.I); *81*, 222, 1953 (p.II); *85*, 259, 1952 (p.III); *86*, 1014, 1952 (p.IV); *89*, 98, 1953 (p.V); *89*, 106, 1953 (p.VI) (deplasarea nivelului S în cazul atomului de hidrogen).

248a. A. Lauzer, Phys. Rev. Lett. *4*, 580, 1960 (calculul deplasării nivelului *S* pentru atomul de hidrogen).

249. W. Lamb, M. Skinner, Phys. Rev. *78*, 539, 1950; R. Novick, E. Lipworth, P. Yergin, Phys. Rev. *100*, 1153, 1955; E. Lipworth, R. Novick, Phys. Rev. *108*, 1434, 1957 (deplasarea nivelului S pentru heliu ionizat).

250. G. Series, H. Kuhn, Proc. Roy. Soc. *202*, 127, 1956; *208*, 277, 1951 (determinări optice ale structurii fine pentru atomul de hidrogen).

251. G. Herzberg, Zs. f. Phys. *146*, 269, 1956 (determinări optice ale structurii fine la He II).

252. G. Herzberg, Proc. Roy. Soc. *234*, 516, 1956 (deplasarea nivelului fundamental *S* pentru deuteriu).

253. G. Herzberg, Proc. Roy. Soc. *248*, 309, 1958 (deplasarea nivelului fundamental S pentru heliu).

254. S. Koenig, A. Prodell, P. Kusch, Phys. Rev. *83*, 687, 1951; *88*, 191, 1952 (măsurarea anomaliei momentului magnetic al electronului).

254a. W. Nierenberg, Proc. Nat. Acad. Sci. *45*, 429, 1959 (determinarea în fascicule atomice a stărilor fundamentale ale atomilor radioactivi).

254b. C. Sommerfield, Phys. Rev. *107*, 328, 1957 (calculul anomaliei momentului magnetic al electronului).

255. L. Brossel, A. Kastler, C. R. *229*, 1213, 1949; L. Brossel, R. Sagalin, F. Bitter, Phys. Rev. *79*, 225, 1950 (metoda dublei rezonanțe).

256. Н. Г. Басов, А. М. Прохоров, ЖЭТФ, *27*, 431, 1957; УФН *57*, 485, 1955 (generatorul molecular).

257. J. Gordon, H. Zeiger, C. Townes, Phys. Rev. *95*, 285, 1954; *99*, 1264, 1955 (generatorul molecular).

258. N. Bloemberger, Phys. Rev. *104*, 324, 1956; J. Weber, Rev. Mod. Phys. *31*, 681, 1959 (amplificarea paramagnetică în domeniul microundelor).

258a. T. Maiman, Phys. Rev. Lett. *4*, 564, 1960; Nature *187*, 493, 1960; Electr. *33*, 43, 1960; vezi de asemenea Л. Д. Хазов, Опт. мех. пром., 1, 48, 1961.

259. F. Dyson, Phys. Rev. *98*, 349, 1955 (absorbția electronică de rezonanță de spin în metale).

260. Я. Г. Дорфман, ДАН СССР, *81*, 765, 1951 (rezonanța ciclotronică a electronilor de conductibilitate).

261. G. Dresselhaus, A. Kip, C. Kittel, Phys. Rev. *98*, 368, 1955 (rezonanța ciclotronică pentru semiconductori).

262. H. Buckmaster, H. Scovil, Can. J. of Phys. *34*, 711, 1956 (instalație de mare sensibilitate pentru studiul rezonanței paramagnetice).

263. Ф. И. Скрипов, ДАН СССР *121*, 998, 1958 (rezonanța nucleară în cîmpul magnetic al Pămîntului).

263a. S. Wilking, Zs. f. Phys., *157*, 384, 1959 (rezonanța magnetică la frecvențe foarte mici).

264. I. Rabi, N. Ramsey, J. Schwinger, Rev. Mod. Phys. *26*, 167, 1954 (sistem de coordonate în rotație pentru rezolvarea problemelor privind rezonanța magnetică).

265. H. Casimir, On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons, 1936 (teoria interacțiunii dintre momentele nucleare și păturile electronice).

266. H. Thomas, R. Driscoll, J. Hipple, Phys. Rev. *75*, 902, 1949; *78*, 787, 1949; J. Res. Nat. Bur. Stand. *44*, 569, 1950; H. Thomas, Phys. Rev. *80*, 901, 1950 (măsurarea momentului magnetic al protonului prin metoda rezonanței magnetice nucleare).

267. J. Hipple, H. Sommer, H. Thomas, Phys. Rev. *76*, 1877, 1949; *80*, 487, 1950; *82*, 697, 1951; F. Bloch, C. Jeffries, Phys. Rev. *80*, 305, 1940; *81*, 1040, 1951 (măsurarea momentului magnetic al protonului în magnetoni nucleari).

268. J. Gardner, E. Purcell, Phys. Rev. *76*, 1262, 1949; J. Gardner, Phys. Rev. *83*, 996, 1951; P. Franken, S. Liebes, Phys. Rev. *104*, 1197, 1956 (măsurarea momentului magnetic al protonului în magnetoni Bohr).

268a. A. Schupp, R. Pidd, H. Crane, Phys. Rev. *121*, 1, 1961 (măsurarea anomaliei momentului magnetic în cazul electronului liber).

269. L. Alvarez, F. Bloch. Phys, Rev. *57*, 111, 352, 1940 (determinarea momentului magnetic al neutronului prin metoda de rezonanță).

270. P. Bray, R. Barnes, N. Harrik, N. Ramsey, Phys. Rev. *87*, 220, 1952; H. Kolsky, T. Phipps, N. Ramsey, H. Silsbey, Phys. Rev. *87*, 395, 1952 (determinarea momentului magnetic al deuteronului după metoda rezonanței magnetice în fascicule).

271. R. Garwin, D. Hutchinson, S. Penman, J. Shapiro, Phys. Rev. Lett. *2*, 213, 1959 (determinarea momentului magnetic al mezonului μ prin metoda rezonanței).

272. A. Prodell, P. Kusch, Phys. Rev. *79*, 1009, 1950; *88*, 184, 1952; P. Kusch, Phys. Rev. *100*, 1188, 1955 (măsurarea structurii hiperfine la atomii de hidrogen după metoda rezonanței magnetice în fascicule atomice).

273. J. Heberle, H. Reich, P. Kusch, Phys. Rev. *98*, 1194, 1955 (despicarea hiperfină a nivelului metastabil al atomului de hidrogen).

274. J. Kellog, I. Rabi, N. Ramsey, J. Zacharias, Phys. Rev. *57*, 677, 1940; N. Harrik, R. Barnes, P. Bray, N. Ramsey, Phys. Rev. *90*, 260, 1953 (determinarea interacțiunii cvadrupolare și a momentului de cvadripol al deuteronului).

275. C. Schwartz, Phys. Rev. *97*, 380, 1955; *105*, 173, 1957 (teoria structurii hiperfine).

276. P. Brix, H. Kopfermann, Cött. Nachr. 31, 1947; Zs. f. Phys. *126*, 344, 1949 (explicarea momentelor de cvadripol anormal de mari prin deformarea nucleelor).

277. M. Goppert-Mayer, Phys. Rev. *75*, 1959, 1949 (modelul nucleului cu legătură spin-orbită intensă).

278. O. Haxel, H. Jensen, H. Suess, Phys. Rev. *75*, 1766, 1949; Zs. f. Phys. *128*, 295, 1950 (modelul nucleului cu legătură spin-orbită intensă).

279. A. Bohr, B. Mottelson, Dan. Mat. Fys. Medd. *26*, N 16, 1952 (modelul generalizat al nucleului).

e) Lucrări privind spectrele de rotație și vibrație ale moleculelor

280. M. Born, R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. *84*, 457, 1927 (separarea energiei moleculei în electronică, de vibrație și de rotație — rezultat al rezolvării aproximative a problemei de mecanică cuantică).

281. C. Eckart, Phys. Rev. *47*, 552, 1935 (separarea mișcării de vibrație de cea de rotație).

282. М. А. Ельяшевич, Труды ГОИ, т. 12, вып. 106, 1938 (energia de rotație-vibrație a moleculelor poliatomice).

283. Г. А. Зайцев, Оптика и спектроскопия, *1*, 729, 1956; *4*, 309, 1958 (separarea mișcării de vibrație de cea de rotație în cazul moleculelor cu rotație internă).

284. H. Casimir, Rotation of a Rigid Body in Quantum Mechanics, 1931 (teoria nivelelor de energie de rotație la molecule de tip giroscop asimetric).

285. G. King, P. Cross, R. Hainer, J. Chem. Phys. *11*, 27, 1943; *17*, 826, 1949 (nivele de energie ale giroscopului asimetric).

286. P. Cross, R. Hainer, G. King, J. Chem. Phys. *12*, 210, 1944; G. King, J. Chem. Phys. *15*, 280, 1947 (intensitatea liniilor de rotație ale moleculelor de tip giroscop asimetric).

287. Z. Slawsky, D. Dennison, J. Chem. Phys. *7*, 509, 522, 1939 (luarea în considerare a întinderii centrifugale).

288. S. Golden, E. Wilson, J. Chem. Phys. *16*, 669, 1948 (efectul Stark la o moleculă de tip giroscop asimetric).

289. M. Muzischima, P. Venkateswarlu, J. Chem. Phys. *21*, 705, 1953; Phys. Rev. *89*, 896, 1953 (posibilitatea observării spectrelor de rotație la molecule nedipolare).

290. B. Stoicheff, Can. J. Phys. *32*, 330, 339, 1954; *33*, 81, 1955; A. Langeth, B. Stoicheff, Can. J. Phys. *34*, 350, 1956; J. Callomen, B. Stoicheff, Can. J. Phys. *35*, 373, 1957; K. Suryanarayana Rao, B. Stoicheff, R. Turner, Can. J. Phys. *38*, 1516, 1960 (spectre Raman de rotație pură).

291. H. Randall, D. Dennison, N. Ginsburg, P. Weber, Phys. Rev. *52*, 160, 1937; H. Fuson, H. Randall, D. Dennison, Phys. Rev. *56*, 982, 1939; T. Mc. Cabbin, W. Sinton, J. Opt. Soc. Am. *42*, 113, 1952; L. Genzel, W. Eckhardt, Zs. f. Phys. *139*, 578, 592, 1954; L. Genzel, Zs. f. Phys. *144*, 311, 1956 (spectre de absorbţie de rotaţie pură la apă, în domeniul infraroşului depărtat).
292. D. Dennison, Proc. Roy. Soc. *115*, 483, 1927 (teoria orto- şi para-hidrogenului).
293. K. Bonhoefer, P. Harteck, Zs. f. Phys. Chem. *4*, 113, 1929 (experienţă privind modificaţiile hidrogenului la temperaturi joase).
294. P. Morse, Phys. Rev. *34*, 57, 1929 (formula pentru curba energiei potenţiale la molecule biatomice).
295. G. Pöschl, E. Teller, Zs. f. Phys. *83*, 143, 1933 (proprietăţile curbelor de energie potenţială).
296. R. Rydberg, Zs. f. Phys. *73*, 376, 1932; *80*, 564, 1933; O. Klein, Zs. f. Phys. *76*, 226, 1932 (metode de construire a curbelor de energie potenţială pe baza datelor experimentale).
297. М. А. Ельяшевич, А. Р. Кричагина, Изв. АН СССР, сер. физ. *4*, 69, 1940 (construirea curbelor de energie potenţială după metoda Rydberg-Klein).
298. Yatendra Pol Verschi, Rev. Mod. Phys. *29*, 664, 1957 (comparare între diversele curbe de energie potenţială pentru molecule biatomice).
299. В. А. Фок, Таблица функций Эйри, 1946 (tabele utilizabile pentru construirea funcţiilor de vibraţie pentru stări continue).
300. В. П. Грибковский, П. А. Апанасевич, Б. И. Степанов, Труды Ин-та физ. и матем. АН БССР, вып. 3, 131, 1959 (concordanţa între rezultatele teoriei clasice cu cele ale teoriei cuantice pentru oscilatorul armonic).
301. N. Bjerrum, Nernstfestschrift, 60, 1912 (bande de vibraţie-rotaţie, sub formă de dubleţi, în domeniul infraroşu).
302. C. Cleeton, N. Williams, Phys. Rev. *45*, 234, 1934 (absorbţia de microunde a moleculei de amoniac, condiţionată de despicarea prin inversie).
303. D. Dennison, G. Uhlenbeck, Phys. Rev. *41*, 313, 1932 (formula pentru despicarea prin inversie).
304. P. Burkhard, D. Dennison, Phys. Rev. *84*, 408, 1951; E. Ivash, D. Dennison, J. Chem. Phys. *21*, 1804, 1953; Phys. Rev. *91*, 222, 1953 (tranziţii din domeniul microundelor, condiţionate de despicarea nivelelor pentru vibraţii de torsiune).
305. М. А. Ельяшевич, ДАН СССР *28*, 605, 1940; ЖФХ *14*, 1381, 1940 (metodă generală de construire a ecuaţiilor seculare pentru calculul vibraţiilor moleculelor poliatomice).
306. Л. С. Маянц, Труды Физ. ин-та АН СССР *5*, 63, 1950 (teoria frecvenţelor caracteristice de vibraţie a moleculelor).
307. М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, ЖФХ *17*, 145, 1943 (metoda diagonalizării succesive la rezolvarea ecuaţiilor seculare).
308. Н. М. Гопштейн, ДАН СССР *43*, 372, 1944 (metoda iteraţiei la rezolvarea ecuaţiilor seculare).
309. Л. С. Маянц, ДАН СССР, *48*, 334, 1945; *50*, 121, 1946 (metode perfecţionate de iteraţie pentru rezolvarea ecuaţiilor seculare).
310. Б. И. Степанов, ЖФХ *15*, 865, 1941 (calculul vibraţiilor moleculelor de metan şi etan).
311. M. Hemptinne, G. Mannenback, Proc. Ind. Acad. Sci., *9*, 286, 1939 (metoda maselor spectroscopice pentru luarea aproximativă în considerare a anarmonicităţii oscilaţiilor).
312. М. А. Ковнер, ЖЭТФ *26*, 598, 1954; *26*, 704, 1954; Оптика и спектроскопия *1*, 348, 742, 1956; М. А. Ковнер, А. М. Богомолов, Оптика и спектроскопия *1*, 364, 1956 (calculul vibraţiilor benzenului şi a derivaţilor săi).
313. М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, сер. физ. *17*, 608, 1958 (elemente structurale caracteristice în studiul spectrelor de vibraţie).
314. Р. И. Подлозченко, М. М. Сущинский, Оптика и спектроскопия *2*, 49, 1957 (calculul vibraţiilor moleculelor cu ajutorul maşinilor electronice de calcul).
315. L. Tisza, Zs. f. Phys. *82*, 48, 1933 (reguli de selecţie pentru armonice şi frecvenţe compuse).

316. А. С. Компанеец, ЖЭТФ *10*, 1175, 1940 (simetria armonicelor de vibraţie).
317. E. Fermi, Zs. f. Phys. *71*, 250, 1931 (rezonanţa în cazul existenţei degenerării accidentale a nivelelor de energie de vibraţie).
318. D. Dennison, Rev. Mod. Phys. *3*, 280, 1931 (p.I); *12*, 175, 1940 (p.II) (spectrele infraroşii ale celor mai simple molecule poliatomice).
319. E. Mecke, W. Baumann, K. Freudenberg, Zs. f. Phys. *81*, 313, 445, 1933 (interpretarea structurii de vibraţie a bandelor de absorbţie la molecula de apă).
320. Г. А. Хачкурузов, Труды ГИПХ, вып. 42, 51, 1959; Оптика и спектроскопия *6*, 463, 1959 (calculul îmbunătăţit al poziţiilor bandelor de vibraţie la molecula de apă).
321. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Изв. АН СССР сер. физ. *12*, 548, 1948 (fundamentarea teoretică a formulei lui Placek pentru spectrele Raman de vibraţie).
322. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, ДАН СССР, *43*, 56, 1944 (calculul intensităţilor în spectrele de vibraţie ale haloidometanilor).
323. М. В. Волькенштейн, ЖФХ *17*, 62, 1943 (modificări ale intensităţii efectului Raman în diverse molecule).
324. S. Ferigle, A. Weber, Can. J. Phys. *32*, 799, 1954; R. Malhiot, S. Ferigle, J. Chem. Phys. *22*, 717, 1954; D. A. Long, Proc. Roy. Soc. 217, 203, 1953 (teoria intensităţilor în spectrele de vibraţie).
325. Л. А. Грибов, Оптика и спектроскопия *8*, 769, 1960, *9*, 658, 1960 (teoria intensităţilor în spectrele de vibraţie).

f) Lucrări privind spectrele electronice ale moleculelor, legătura chimică şi probleme conexe

326. E. Wigner, E. Witmer, Zs. f. Phys. *51*, 859, 1928 (corelarea stărilor atomice cu cele moleculare).
327. W. Heitler, F. London, Zs. f. Phys. *44*, 455, 1927 (teoria aproximativă a legăturii chimice în cazul moleculei de hidrogen).
328. E. Condon, Phys. Rev. *32*, 858, 1928 (fundamentarea în cadrul mecanicii cuantice a invarianţei distanţelor şi vitezelor nucleelor în cazul tranziţiilor electronice).
329. F. Hund, Zs. f. Phys. *36*, 657, 1926 (diversele cazuri de cuplare a momentelor în molecule biatomice).
330. E. Hill, J. van Vleck, Phys. Rev. *32*, 250, 1928 (trecerea de la cazul *a* la cazul *b*).
331. В. Н. Кондратьев, А. И. Лейпунский, Trans. Far. Soc. *25*, 736, 1929 (observarea spectrului continuu condiţionat de recombinarea atomilor).
332. G. Gibson, O. Rice, N. Bayliss, Phys. Rev. *44*, 183, 1933 (calculul spectrului continuu în cazul disocierii moleculei de clor).
333. Г. В. Овечкин, Материалы X Всесоюзн. совещ. по спектроскопии, т. I, стр. 365, Изд. Львовск. гос. ун-та, 1957; Уч. зап. БГУ, вып. 32, 219, 1957; вып. 41, 105, 1958 (studiul unei descărcări condensate printr-un capilar).
334. И. В. Подмошенский, Н. Н. Огурцова, Оптика и спектроскопия *4*, 439, 1958 (studiul unei descărcări condensate printr-un orificiu prevăzut în textolit).
335. R. Kronig, Zs. f. Phys. *50*, 347, 1928 (regulile de selecţie pentru perturbaţiile din spectrele moleculare).
336. Б. И. Степанов, J. Phys. USSR *2*, 81, 89, 197, 205, 317, 381, 1940; *4*, 411, 1941 (perturbări în spectrele moleculelor biatomice).
337. O. Rice, Phys. Rev. *33*, 748, 1929; *35*, 1551, 1930; J. Chem. Phys. *1*, 375, 1933 (teoria predisocierii).
338. Б. И. Степанов, ЖЭТФ *15*, 435, 1945 (teoria predisocierii pentru un sistem de nivele discrete).
339. М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Труды ГОИ, т. 12, вып. 105, стр. 20, 1937 (diverse cazuri de predisociere).
340. E. Hultén, Zs. f. Phys. *32*, 32, 1925 (predisociere prin rotaţie în cazul hidrurii de mercur).

341. J. Hendrie, J. Chem. Phys. *22*, 1503, 1954 (studiul disocierii termice a moleculelor de azot).
342. F. Jenkins, J. Opt. Soc. *43*, 425, 1953 (notații pentru spectrele moleculelor biatomice).
343. R. Mullikan, J. Chem. Phys. *23*, 1997, 1955 (notații pentru spectrele moleculelor poliatomice).
344. H. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. *161*, 220, 1937 (nestabilitatea stărilor electronice degenerate la molecule poliatomice).
345. H. Jahn, Proc. Roy. Soc. *164*, 117, 1938 (luarea în considerare a spinului cu ocazia analizării stabilității stărilor electronice la molecule poliatomice).
346. U. Opik, M. Pryce, Proc. Roy. Soc. *238*, 425, 1957; H. Longuet-Higgins, U. Opik, M. Pryce, Proc. Roy. Soc. *224*, 1, 1958 (cercetări asupra efectului Jahn-Teller).
347. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. *53*, 1367, 1931 (teoria valenței orientale).
348. L. Pauling, J. Schermann, J. Am. Chem. Soc. *59*, 1450, 1937 (calculul aproximativ al energiei de legătură pentru atomi vecini).
349. L. Pauling, G. Wheland, J. Chem. Phys. *1*, 362, 1933 (calculul aproximativ al energiei de legătură la molecula de benzen).
350. A. Sclar, Rev. Mod. Phys. *14*, 232, 1942 (teoria spectrului benzenului și a derivaților săi).
351. J. Platt, J. Chem. Phys. *17*, 484, 1949; *18*, 1168, 1950 (calculul aproximativ al sistemelor ciclice).
352. W. Moffit, J. Chem. Phys. *22*, 320, 1520, 1954 (perfecționarea metodei de calcul aproximativ al sistemelor ciclice).
353. R. Pariser, R. Parr, J. Chem. Phys. *21*, 466, 767, 1953; R. Parișer, J. Chem. Phys. *24*, 250, 1956; *25*, 112, 1956 (procedee aproximative de calcul al moleculelor după metoda orbitalelor moleculare).
354. H. Longuet-Higgins, J. Chem. Phys. *18*, 265, 1950; M. Dewar, H. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. *214*, 482, 1952; N. Ham, J. Chem. Phys. *29*, 355, 1958 (comparație între metoda orbitalelor moleculare și metoda legăturilor de valență).
355. K. Ruedenberg, C. Scherr, J. Chem. Phys. *21*, 1565, 1581, 1953 (calcule aproximative ale moleculelor pe baza modelului metalic).
356. K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. *22*, 1878, 1954; N. Ham, K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. *29*, 1199, 1958 (analiza metodelor modelului metalic și a metodei orbitalelor moleculare).
357. E. Hückel, Zs. f. Phys. *60*, 423, 1930; *70*, 240, 1931 (stările electronice ale moleculelor poliatomice).
358. A. Walsh, J. Chem. Soc. 2260, 1953 (p.I—X) (orbitele electronice moleculare, forma celor mai simple molecule poliatomice și spectrele lor).
359. G. Herzberg, E. Teller, Zs. f. Phys. Chem. *21*, 410, 1933 (principiul lui Franck și Condon pentru molecule poliatomice).
359 a. F. Duschinsky, Acta phys. chim. USSR, *7*, 551, 1937 (aplicarea principiului lui Franck și Condon la molecule poliatomice).
360. М. А. Ельяшевич, УФН *71*, 156, 1960 (interacțiunea dintre mișcarea electronică și cea de vibrație în molecule complicate).
361. J. Frank, H. Sponer, E. Teller, Zs. f. Phys. Chem. *18*, 88, 1932 (predisocierea la molecule poliatomice).
362. M. Wherli, Helv. Phys. Acta *11*, 339, 1938; *13*, 153, 1940 (spectrele electronice ale moleculelor de clorură, bromură și iodură de mercur).
363. S. Mrosowski, Phys. Rev. *60*, 730, 1941; *60*, 270, 1942; Rev. Mod. Phys. *14*, 216, 1942 (spectrul electronic al ionului de bioxid de carbon).
364. R. Brand, J. Chem. Phys. *19*, 377, 1951 (fluorescența moleculei de formaldehidă).
365. Э. В. Шпольский, УФН *71*, 215, 1960 (spectrele de emisie ale hidrocarburilor aromatice la temperaturi joase).
366. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, Phys. Zs. d. Sow. *1*, 203, 1932; *9*, 34, 48, 1936; И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, К. Г. Шабалдас, ЖЭТФ *6*, 1082, 1936; И. В. Обреимов, К. Г. Шабалдас, ЖЭТФ *6*, 1662, 1936; А. Ф. Прихотько, Оптика и спектроскопия *3*, 434, 1957; В. Л. Брауде, А. Ф. Прихотько, Э. И. Рашба, УФН *67*, 99, 1959 (spectrele cristalelor moleculare ale combinațiilor organice la temperaturi joase).

367. А. С. Давыдов, Труды Ин-та физ. АН УССР, вып. 1, 1951 (teoria absorbției luminii în cristale moleculare).
368. А. Н. Теренин, Acta phys. chim. USSR *18*, 210, 1943; ЖФХ *18*, 1, 1944; Изв. АН СССР, seria fiz. *9*, 305, 1945 (starea metastabilă de tripleți).
369. G. Lewis, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc. *66*, 2100, 1944; A. Lewis, M. Kalwin, J. Am. Chem. Soc, *67*, 1232, 1945 (starea metastabilă de tripleți).
370. С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ. *9*, 277, 1945; Собр. соч., т. II, ст. 20 (definiția luminescenței).
371. П. А. Апанасевич, Б. И. Степанов, ДАН СССР *116*, 772, 1957; П. А. Апанасевич, Оптика и спектроскопия *5*, 97, 1958; Труды Ин-та физ. и матем. АН БССР, вып. 3, 72, 1959 (clasificarea proceselor de difuzie și luminescență).
372. В. В. Антонов-Романовский, Б. И. Степанов, М. В. Фок, А. П. Хапалюк, ДАН СССР *105*, 50, 1955 (luminescența negativă).
373. Б. И. Степанов, Оптика и спектроскопия *1*, 225, 1956; *3*, 3, 1957; Основы спектроскопии отрицательных световых потоков, изд. БГУ, 1961 (studiul teoretic general al proceselor negative de radiație).
374. Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, УФН *41*, 44, 1950 (taumetru pentru măsurarea timpului pînă la $10^{-5} - 10^{-7}$ s); М. Д. Галанин, ДАН СССР *40*, 925, 1950; М.А. Бонч-Бруевич, УФН *58*, 85, 1956 (fluorometru pentru măsurarea timpului pînă la $10^{-8} - 10^{-10}$ s).
375. Б. С. Непорент, ЖФХ *24*, 1219, 1950 (clasificarea moleculelor complicate).
376. С. И. Вавилов, Phil. Mag. *43*, 307, 1922; Собр. соч., т. I, ст. 8 (conturul universal al bandelor).
376a. К. К. Ребане, А. П. Пурга, О. И. Сильд, В. В. Хижняков, Труды Ин-та физ. и астрон. АН Эст. ССР, № 14, 31, 48, 1961 (teoria contururilor bandelor moleculelor complicate).
377. Б. С. Непорент, ЖФХ *13*, 965, 1939; *21*, 4, 1947; ЖЭТФ *21*, 172, 1951; Труды ГОИ, т. 25, вып. 150, 1957 (luminescența moleculelor complicate).
378. В. Л. Левшин, Zs. f. Phys. *72*, 368, 382, 1931; ЖФХ *2*, 641, 1931 (legea simetriei de oglindire).
379. Д. И. Блохинцев, ЖЭТФ *9*, 459, 1939; J. of Phys. USSR *1*, 117, 1939 (fundamentarea pe baza mecanicii cuantice a legii simetriei de oglindire).
380. Б. И. Степанов, ДАН СССР *112*, 839, 1957 (relația universală între absorbția și emisia moleculelor complicate).
381. М. Н. Аленцев, А. А. Пахомычева, Изв. АН СССР, сер. физ. *22*, 1377, 1958 (verificarea relației universale între absorbție și emisie în spectrele moleculelor).
382. С. И. Вавилов, ЖЭТФ *10*, 1363, 1940; Собр. соч., т. II, ст. 8 (diagrame de polarizare).
383. П. П. Феофилов, ДАН СССР *57*, 343, 1947 (polarizarea la limită a luminescenței).
384. Л. В. Смирнов, ДАН СССР *82*, 237, 1952 (absorbția anizotropă a moleculelor).
385. С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ. *9*, 300, 1945; Собр. соч., т. II, ст. 21 (fotoluminescența soluțiilor).
386. Б. С. Непорент, Н. А. Борисевич, ДАН СССР *94*, 447, 1954; Оптика и спектроскопия *1*, 143, 536, 1956 (fotoluminescența vaporilor combinațiilor aromatice).
387. F. Perrin, C. R. *180*, 581, 1925; *182*, 219, 1926; J. de Phys. 7, 390, 1926 (polarizarea fotoluminescenței soluțiilor).